

**Von kleinen Monomeren mit orthogonalen Bindungsstellen  
bis zum Aufbau  
Metallo-supramolekularer Gele**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

**Christoph Winkler**

geboren in Altenburg

Institut für Organische Chemie  
der  
Universität Duisburg-Essen

**2017**

---

---

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2011 bis Februar 2016 im Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg–Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Carsten Schmuck angefertigt.

Ich erkläre hiermit des Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Essen, 20.01.2017

-----  
*Christoph Winkler*

Gutachter:	Prof. Dr. Carsten Schmuck Prof. Dr. Thomas Schrader
Vorsitzender:	Prof. Dr. Eckhard Spohr

Tag der mündlichen Prüfung: 03.05.2017

---

# DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst bei all jenen bedanken, die zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben.

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Carsten Schmuck** für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu können. Seine freundliche Betreuung, das in mich gelegte Vertrauen und seine stets offenstehende Tür haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Herzlichen Dank für das interessante und vielseitig spannende Thema der supramolekularen Polymere.

Des Weiteren gilt mein Dank unseren Kooperationspartner Herrn **Prof. Dr. Markus Albrecht** (RWTH Aachen), Herrn **Dr. Wolfgang Bettray** (RWTH Aachen) für die Durchführung der ESI-MS Messungen der Metalion-Ligand-Komplexe und Frau **Dr. Elisabeth Isaak** (RWTH Aachen) für die Zurverfügungstellung einiger Chatechol- und Hydroxychonolinliganden. Bei dem Arbeitskreis von Herrn **Ass. Prof. T. Govindaraju** (JNCASR, Indien) bedanke ich mich für die Durchführung der FESEM-Messungen, bei Frau **Prof. Dr. Claudia Wickleder** (Universität Siegen) für die NIR-Messungen und bei Herrn **Dr. Thorsten Schaller**, Herrn **Dr. Felix Carlsson Niemeyer** sowie Herrn **Dipl.-Ing Heinz Bandmann** für die durchgeführten 2D-NMR und Temperatur-NMR Experimente sowie Herrn Prof. Dr. Ubricht für das von Ihm zur Verfügung gestellte Rheometer.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Herrn **Prof. Dr. Thomas Schrader**. Des Weiteren möchte ich mich bei meiner Arbeitsehefrau Herrn **M. Sc. Elio Zellmermann** für die durchgeführten TEM-Messungen, die anregenden und kritischen Gespräche zu meiner Arbeit sowie für die vielen lustigen Stunden nach der Arbeit bedanken.

Zum Erfolg dieser Arbeit haben viele weitere Personen beigetragen, die aus Platzmangel nicht alle erwähnt werden können. Daher gilt mein Dank allen Angestellten der Verwaltung, der analytische Abteilung und der F- und Vertiefungspraktikanten und all jenen, die ich vergessen haben sollte. Ein großes Dankeschön auch an Herrn **Jun.-Prof. Dr. Micheal Giese**, Frau **Dr. Anna Zellermann**, Frau **M. Sc. hons. Martha Kohlhaas**, Herrn **Bernd Storm** und Frau **Janina Nagel** für die kritische Durchsicht meines Manuskripts.

Allen Arbeitskreismitgliedern möchte ich für die freundliche Aufnahme und stetige Hilfsbereitschaft danken. Hierbei gilt mein Dank besonders Herrn **Ayhan Kesen**, Frau **Christine Cangemi**, Herrn **Marcel Mertel** und Herrn **Martin Ehlers**; mit euch habe ich viele schöne und lustige Stunden verbracht.

Ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern, **Bärbel** und **Thomas**, meiner Schwester **Laura** und allen restlichen Verwandten, die mich in meinem bisherigen Werdegang unterstützt haben.



---

**Zitat:**

*Why does this magnificent applied science which saves work and makes life easier bring us so little happiness? The simple answer runs: Because we have not yet learned to make sensible use of it.*

Albert Einstein (1879-1955), deutsch-amerikanischer Physiker (Relativitätstheorie),  
1921 Nobelpreis

|

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	4
2	Supramolekulare Polymere .....	8
3	Supramolekulare Gele .....	25
4	Aufgabenstellung .....	30
4.1	Neue 3D-Metallo-supramolekulare Polymer Gele auf Basis von Catecholen .....	34
4.2	Neue 3D-Metallo-supramolekulare Polymer Gele auf Basis von Chinolinen .....	34
4.3	Neue potentielle 3D Metallo-supramolekulare Polymere/Gele auf Basis von Bipyridinen .....	35
5	Durchführung Diskussion .....	36
5.1	Darstellung des Pyrrol-Carbonsäure-Derivats .....	36
5.2	Darstellung der Linker 20, 22, 24.....	38
5.3	Verzweigte Metallo-supramolekulare Polymere auf Basis von Catechol-Derivaten.....	39
5.3.1	Darstellung der Vorstufe 1 .....	39
5.3.2	Darstellung der Vorstufe 2.....	41
5.3.3	Vergleich der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Metall-Komplexe mit 1 und 2 als Liganden .....	43
5.3.3.1	Stöchiometrische Bestimmung der Metall-Komplexe zu Catechol 1 und 2 .....	44
5.3.3.2	Bildgebende Verfahren zur Analyse der supramolekularen Polymere der Liganden 2 und 1 in Kombination mit den Metallen ( $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ ) .....	52
5.3.4	Bestimmung der rheologischen Eigenschaften des $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Ti}^{4+}$ supramolekularen Polymers.....	71
5.3.4.1	Stabilität/rheologisches Verhalten und Schaltbarkeit des $\text{Ga}^{3+}$ supramolekularen Gels .....	73
5.4	Verzweigte Zwitterionische/Metallo-supramolekulare Polymere auf Basis von Chinolin-Derivaten.....	89
5.4.1	Darstellung der regioisomeren Vorstufen 4 und 3 (kurzer Linker) .....	89
5.4.2.1	AFM Untersuchungen der beiden Regioisomere 3 und 4 .....	93
5.4.2.2	Analyse des auf 3 basierenden Gels .....	95
5.4.3.1	Stöchiometrische Bestimmung der $\text{Yb}^{3+}$ Komplexe (Ligand 3) mittels ESI-MS .....	98
5.4.3.2	AFM-Messungen des Liganden 3 im Vergleich zum Liganden 4 .....	99

---

5.4.3.3	Analyse des Ytterbium(III) supramolekularen Gels .....	102
5.4.3.4	NIR-Lumineszenz Eigenschaften des Ytterbium(III) supramolekularen Polymers .....	104
5.4.3.5	Vergleich des Ytterbium(III) supramolekularen Gels mit dem zwitterionischen Gel. ....	106
5.5	Bausteine für potentielle Metallo-supramolekulare Gele/Strukturen aus Bipyridin .....	110
5.5.1	Darstellung eines Bipyridins mit einer zwitterionischer Bindungsstelle .....	110
5.5.2	Darstellung eines Bipyridins mit zwei zwitterionischen Bindungsstellen .....	113
6	Zusammenfassung.....	115
6.1	Auf Catecholen 2 basierende Metallo-supramolekulare Polymere .....	116
6.2	Auf Chinolin 3 basierende Metallo-supramolekulare Polymere .....	118
6.3	Grundbausteine für Metallo-supramolekulare Polymere auf der Basis von Bipyridinen .....	121
7	Summary.....	123
7.1	Metallo-supramolecular polymers based on catechol 2.....	124
7.2	Quinoline 3 based metallo-supramolecular polymeres .....	126
7.3	Basic building blocks for metallo-supramolecular polymers based on bipyridines .....	128
8	Experimentaltail.....	130
8.1	Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden .....	130
8.2	Darstellung des Pyrrol-Carbonsäure- Derivats 18 .....	133
8.3	Darstellung der Linker 20, 22 und 24.....	140
8.4	Darstellung der verzweigten Metallo-supramolekularen Polymeren auf Basis von Catechol-Derivaten .....	142
8.5	Darstellung der verzweigten Metallo-supramolekularen Polymere auf Basis von Hydroxychinolinen .....	150
8.6	Bausteine für heteroditopische Monomere mit Bipyridinliganden .....	163
9	Anhang.....	173
9.1	Messdaten .....	173
9.1.1	HPLC Reinheitsanalysen der geschützten Vorstufen (8-Hydroxychinolin, Catechol, Bipyridin) .....	173
9.1.2	DKK Messung des Ga <sup>3+</sup> supramolekularen Gels .....	175
9.1.3	Viskositäts Titrations Messungen.....	176

---

9.1.4	Berechnung zu den Massenanteilen der $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Ti}^{4+}$ -Komplexe mit dem Liganden 2.....	177
9.1.5	Rheologie Daten zum $\text{Ga}^{3+}$ /Ligand 2 supramolekularen Gel strain sweep und frequency sweep .....	178
9.2	Literaturverzeichnis .....	182
9.3	Abbildungsverzeichnis .....	188
9.4	Tabellenverzeichnis .....	195
9.5	Abkürzungsverzeichnis .....	196
9.6	Publikationsliste .....	198
9.7	Lebenslauf .....	199

# 1 Einleitung

Das, in den letzten Jahrzehnten intensiv beforschte Feld der supramolekularen Polymere entstand ursprünglich aus der Kombination zweier, separater Wissenschaften. Eine dieser Wissenschaften stellt die supramolekulare Polymerchemie und die andere die Polymerchemie dar, dessen Erforschung auf die Entdeckung des Naturkautschuks im 19. Jahrhundert zurückgeführt werden kann. Seit dieser Zeit sind Kunststoffe, die Produkte der Polymerchemie, ein essentieller Bestandteil des täglichen Lebens. Abbildung 1 verdeutlicht die Variationsbreite an Kunststoffen und zeigt eine entsprechende Auswahl aus deren Produktpalette.

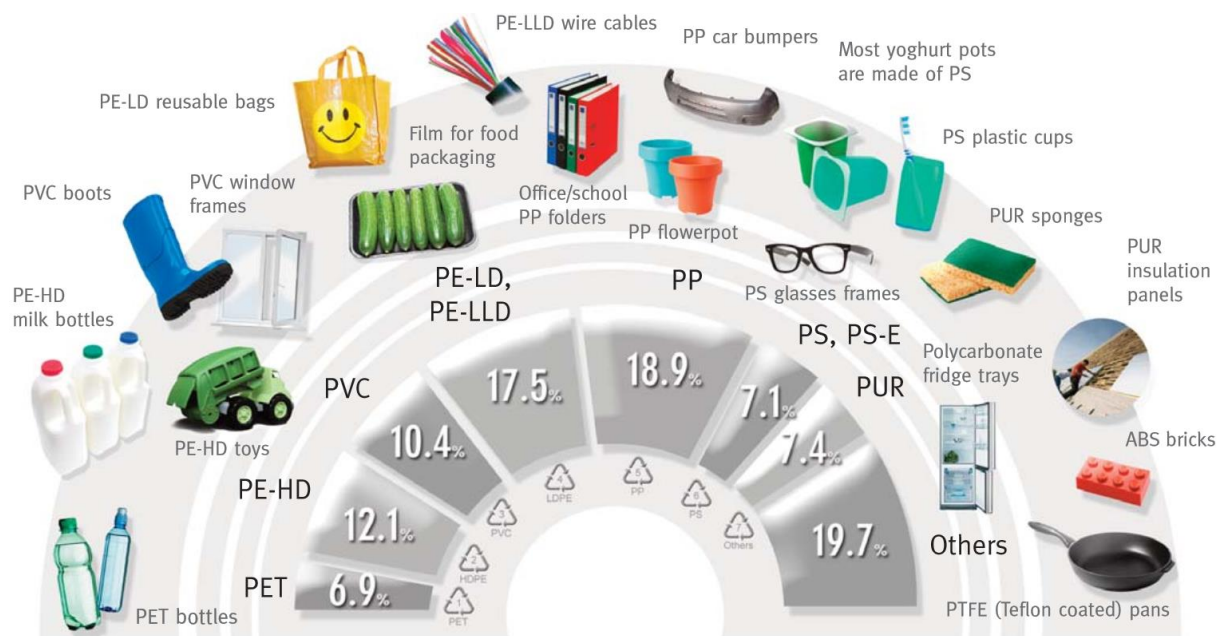
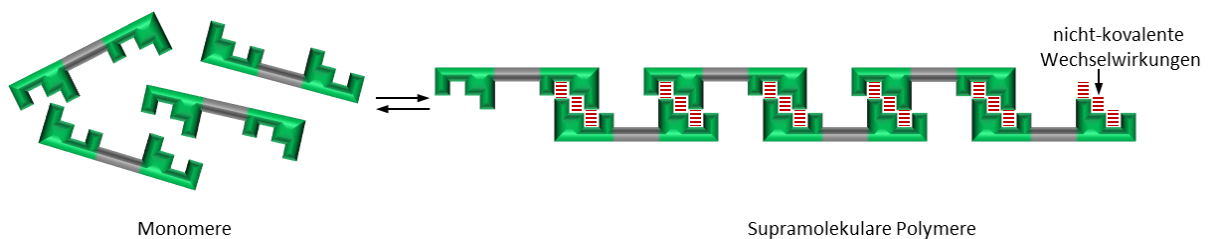


Abbildung 1: Übersicht einer Auswahl an Produkten aus Polymeren und deren prozentualer Marktanteil. <sup>[1]</sup>

Das breite Anwendungsgebiet und die stetig wachsenden Anforderungen an Belastbarkeit, Lebensdauer und Beständigkeit der verwendeten Polymere stellt die Forschung der Polymerchemie vor stets neue Herausforderungen, da diese Eigenschaften nicht immer über herkömmlich kovalent gebundene Moleküle generiert werden können. Hierbei nimmt die gezielte Steuerung- bzw. Schaltbarkeit der Eigenschaften eine wesentliche Rolle ein. <sup>[2- 4]</sup>

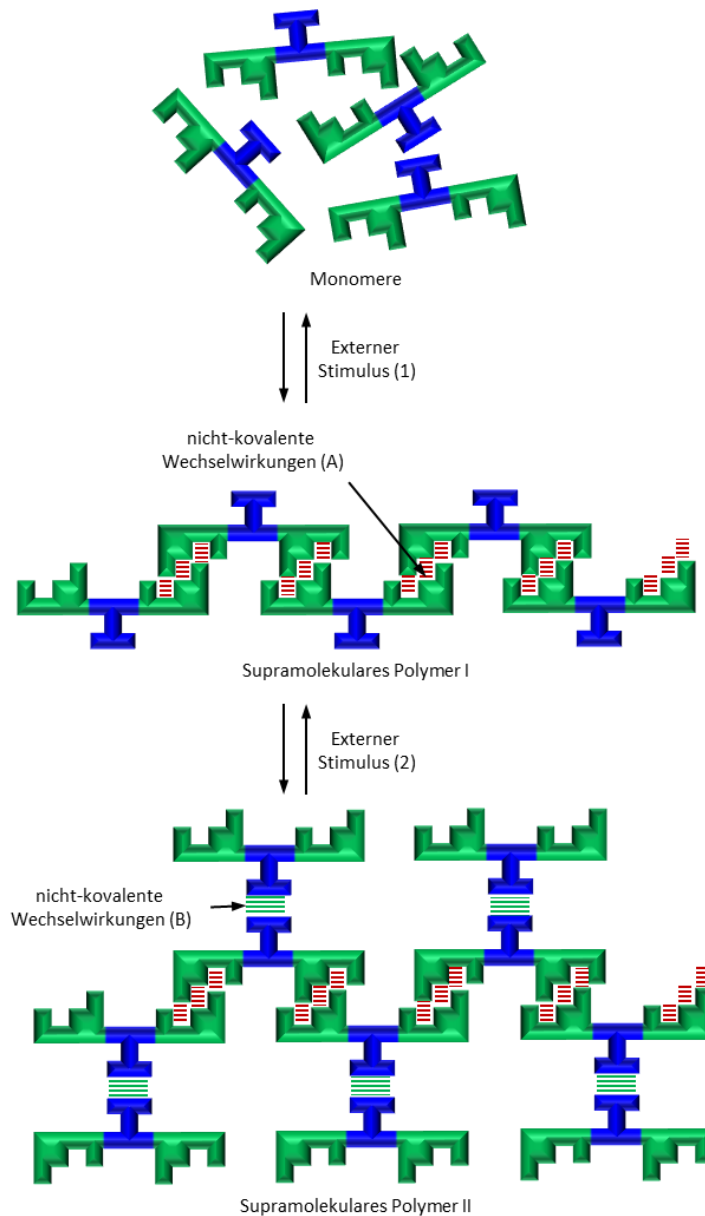
## Supramolekulare Chemie

Das Ziel besteht darin, neue Eigenschaften durch spezifische Überstrukturen zu erzeugen und dabei die molekulare Dynamik der Systeme beizubehalten. Auf diese Weise können die einzigartigen Eigenschaften bzw. Funktionen von supramolekularen Molekülen mit denen der Polymere verknüpft werden. Die supramolekulare Chemie untersucht dabei vor allem kleine monomere Einheiten, die sich in Lösung spontan und freiwillig durch zwischenmolekulare Kräfte zusammenlagern. Hierbei werden Molekülverbände erhalten, die zu komplexeren Überstrukturen assoziieren können (Abbildung 2).<sup>[5, 6]</sup>



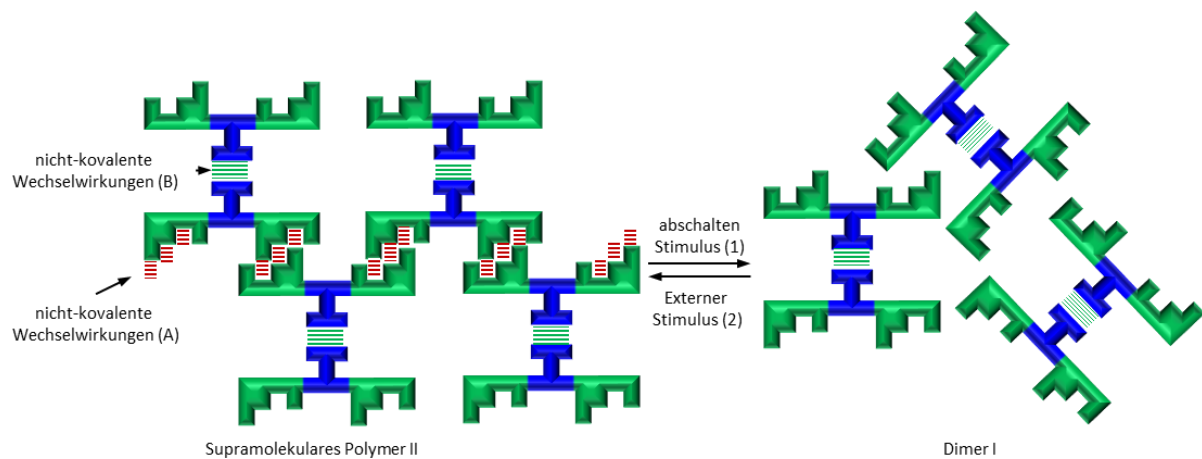
**Abbildung 2:** Schematische Darstellung einer reversiblen Selbstassoziation eines Monomers zu einem supramolekularen Polymer.

Diese zwischenmolekularen, nicht-kovalenten Kräfte werden in verschiedene Wechselwirkungen unterteilt. Dabei wird unter anderem zwischen Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Kräften, Ionen-Paar-Bindung sowie Metall-Ligand-Wechselwirkungen unterschieden. Diese Kräfte sind einzeln betrachtet schwächer als kovalente Bindungen, können aber durch eine kollektive Wirkung (*Gulliver-Effekt*) vergleichbare Stabilitäten erreichen, wodurch die Kombination verschiedener, nicht-kovalenter Wechselwirkungen in einem Molekül zu hierarchischen Architekturen führen.<sup>[7-9]</sup> Abbildung 3 zeigt schematisch die Bildung eines solchen Monomer-Verbands. Dabei werden Monomere durch externe Stimuli (1, 2) zu den supramolekularen Polymeren I und II zusammengelagert.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung einer Assemblierung von Monomeren mit zwei unterschiedlichen nicht-kovalenten Bindungsstellen durch zwei verschiedene, externe Stimuli.

Als Stimulus kann beispielsweise eine Temperaturänderung, Licht einer bestimmten Wellenlänge oder eine Änderung des pH-Wertes genutzt werden. Der zweite Teil des Schemas zeigt die Schaltung zwischen dem Polymer I zum Polymer II über einen zweiten externen Stimulus (2) der unabhängig vom ersten aktiviert werden kann. Durch diese beiden, orthogonal schaltbaren Stimuli kann, ausgehend von Polymer II, in einen weiteren Zustand geschaltet werden. Dieser dritte Zustand, ein Dimer aus zwei Monomer-Einheiten basiert auf Aktivierung und Abschaltung jeweiliger Stimuli, Stimulus (2) wird somit aktiviert gehalten und Stimulus (1) abgeschaltet (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung bei Abschaltung des ersten Stimulus und gleichzeitiger Aufrechterhaltung des zweiten Stimulus.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der wesentliche Unterschied zwischen kovalent gebundenen Polymeren und nicht-kovalent gebunden (supramolekularen) Polymeren in der Art der Verknüpfung zwischen den Monomeren liegt. Des Weiteren besteht durch Kombination verschiedener nicht-kovalenter Wechselwirkungen die Möglichkeit, eine reversible Mehrfachschaltung zwischen verschiedenen Zuständen (Polymerzuständen) zu ermöglichen. Das steht im engen Zusammenhang mit dieser Arbeit, da hier zwei nicht-kovalente Wechselwirkungen mit einander kombiniert wurden. Ferner wurde hierfür das von Schmuck et al. entwickelte Bindungsmotiv (Guanidiniocarbonylpyrrolcarboxylat) über verschiedene Linker mit diversen Metall-Liganden (Catechol, Bipyridin, 8-Hydroxychinolin) kombiniert. Weitere Ausführungen befinden sich im Kapitel 4 Aufgabenstellung.



## 2 Supramolekulare Polymere

Der Begriff des „supramolekularen Polymers“ wird im Allgemeinen als Aggregation einer oder mehreren Arten an molekularen Komponenten definiert.<sup>[10]</sup> Die dabei betrachteten Monomer-Einheiten werden durch gerichtete, reversible, nicht-kovalente Bindungen zusammengehalten und bilden das supramolekulare Polymer. Dieses überträgt seine, erst durch die Polymerisation erhaltene Eigenschaften auf die Lösung bzw. auf den „bulk“ und erhöht somit die Funktionalität des Systems.<sup>[11, 12]</sup> Eine Klassifizierung supramolekularer Polymere kann anhand drei unterschiedlicher Faktoren erfolgen. So können supramolekulare Polymere beispielsweise durch die Struktur der ihnen zugrundeliegenden Monomere (AA-Typ, AB-Typ, AA/BB-Typ, ABBA-Typ und aromatischer stacking-Typ) in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Eine weitere sinnvolle Einteilungsmöglichkeit ergibt sich aus der Art der nicht-kovalenten Wechselwirkungen, die die Monomere zum supramolekularen Polymer assembliert. Des Weiteren ist eine Einteilung auf Grundlage des Polymerisation Mechanismus möglich (Abbildung 5).<sup>[13, 14]</sup>

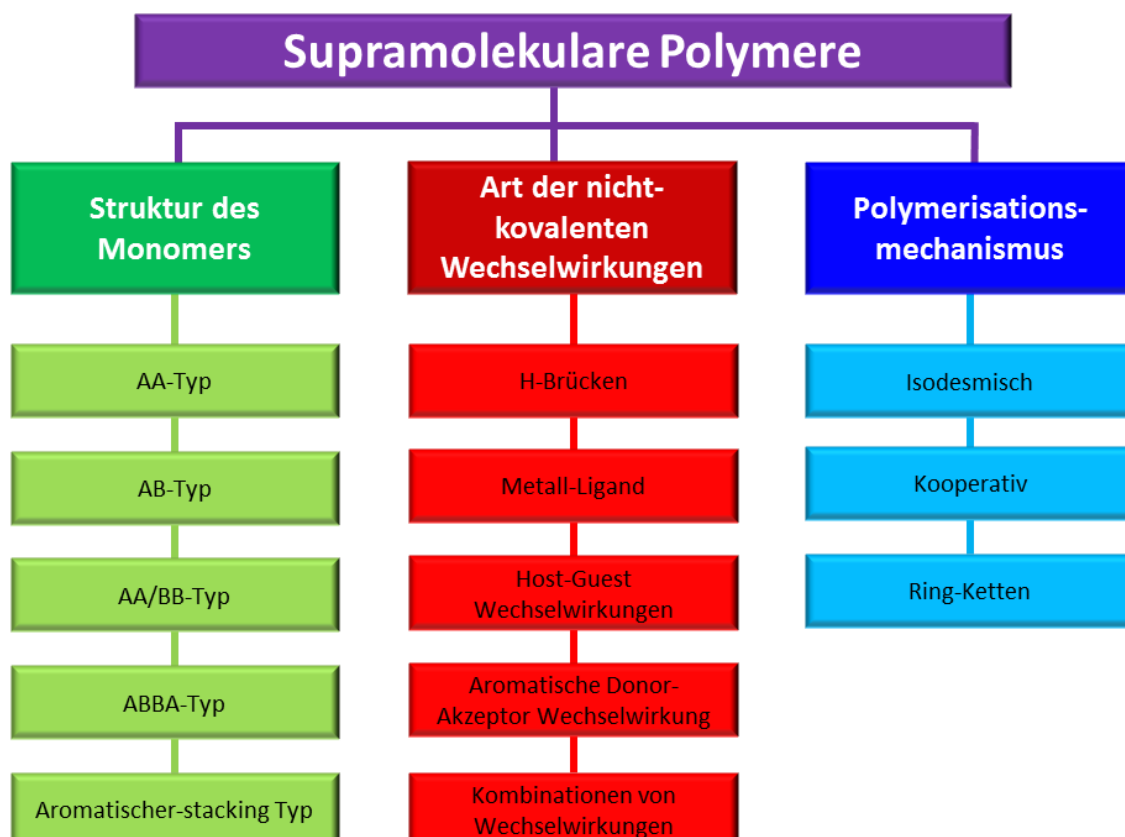


Abbildung 5: Einteilungsmöglichkeiten von supramolekularen Polymeren.

---

Die Einteilung anhand der Monomerstruktur gliedert sich im Wesentlichen in selbstkomplementären (AA-Typ) und heterokomplementären (AB-Typ) Monomeren und den entsprechenden AA/BB-, ABBA- und aromatischer-stacking Typen. Überwiegend werden für Systeme, die aus supramolekularen Polymeren aufgebaut sind, Monomere verwendet, die mehrere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.

### Art der Struktur des Monomers

Monomere des AA-Typs sind selbstkomplementäre Dimere, bestehend aus zwei identischen Bindungsstellen, die sich zum Polymer zusammenlagern. Monomere des AB-Typs sind Moleküle, die aus zwei unterschiedlichen Bindungsstellen bestehen und deswegen auch als heterokomplementär bezeichnet werden. Der AB-Typ verbindet die Monomere als „head-tail“-Anordnung und führt zu Homopolymeren.<sup>[15, 16]</sup> Beim AA/BB-Typ werden homoditopische Monomere (AA und BB) eingesetzt, um das supramolekulare Polymer zu bilden. Diese sogenannte Heterodimerisierung ordnet die Monomere alternierend im Polymer an. Monomere des Typs ABBA sind seltener und sehr effektiv um lineare supramolekulare Polymere in verdünnten Lösungen zu bilden.<sup>[17]</sup> Der letzte Typ, der auf der aromatischen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beruht, ist zumeist noch schwächer und ungerichteter im Vergleich zu den anderen, nicht-kovalenten Wechselwirkungen. Deshalb ist es meist notwendig, diese Wechselwirkung durch weitere, nicht-kovalente Wechselwirkungen zu unterstützen, um ein supramolekulares Polymer zu erhalten. In Abbildung 6 sind die verschiedenen Monomer-Typen nochmals schematisch dargestellt.

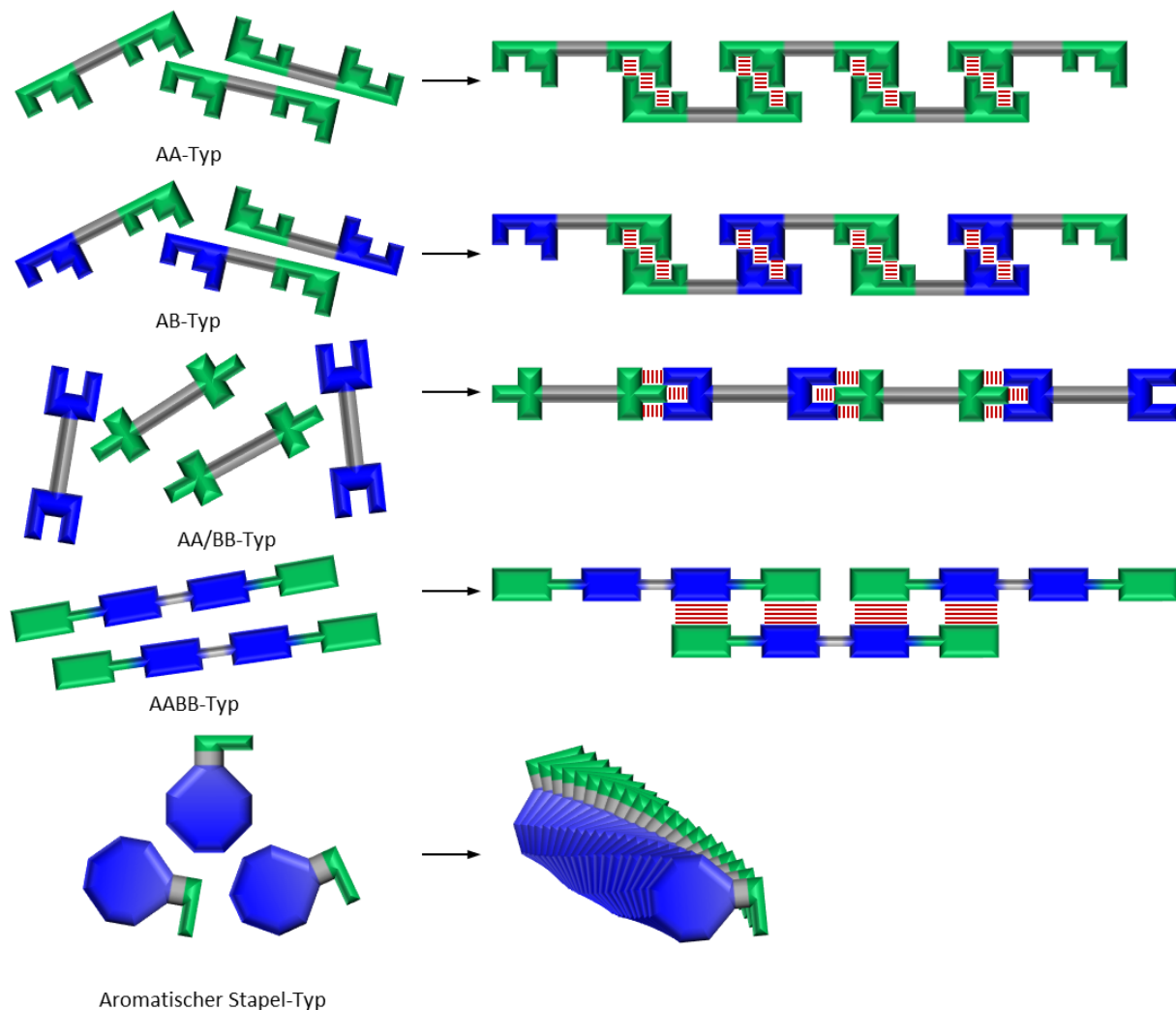
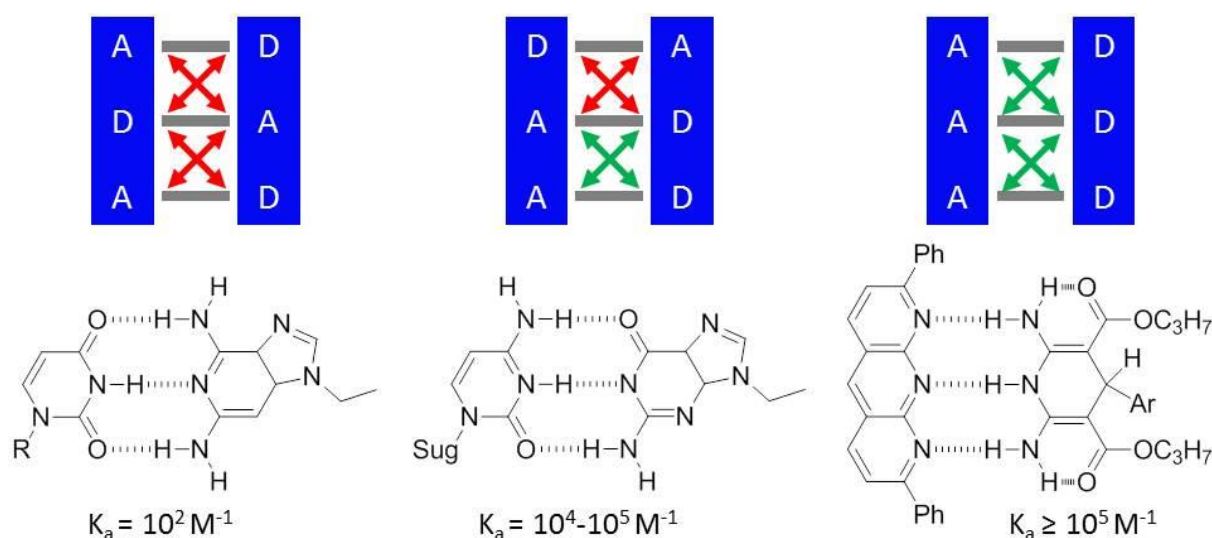


Abbildung 6: Schematische Darstellung der verschiedenen Typen an Monomeren (AA, AB, AA/BB, ABBA, Aromatischer Stapel-Typ).

### Art der nicht-kovalenten Wechselwirkung

Die zweite Einteilung von supramolekularen Polymeren kann anhand der Art der nicht-kovalenten Wechselwirkungen erfolgen. Am häufigsten findet die Wasserstoffbrückenbindung Verwendung, welche erstmals 1912 von *Moore* und *Winmill* postuliert wurden. <sup>[18]</sup> Wasserstoffbrückenbindungen basieren auf einer Dipol-Dipol Anziehung zwischen einem elektronegativen Atom, wie beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Fluor und einem Wasserstoffatom, welches wiederum an ein elektronegatives Atom gebunden ist. Ihre Bindungsenergien, die stark vom jeweiligen Lösemittel abhängen, liegen zwischen 5-30 kJ/mol und sind somit schwächer als kovalente oder ionische Bindungen. Daraus folgt, dass eine einzelne Wasserstoffbrückenbindung nicht stark genug ist, um ein supramolekulares Polymer zu erzeugen.

Jedoch kann die Stärke bzw. die Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindung dadurch verstärkt werden, dass ein Übergang zu Multi-Wasserstoffbrückenbindungen stattfindet bzw. mehrere Wasserstoffbrücken nebeneinander auftreten. *Jorgensen et al.* fanden heraus, dass durch eine bestimmte Anordnung der Wasserstoff-Donoren bzw. -Akzeptoren die Bindungsstärke verbessert werden kann. <sup>[19, 20]</sup> Dies wurde später durch *Zimmermann et al.* bestätigt. <sup>[21-24]</sup> Einige Beispiele für Multi-Wasserstoffbrückenbindung werden in Abbildung 7 gezeigt. Hier wird auch die günstige Anordnung der Wasserstoff-Donoren und Wasserstoff-Akzeptoren verdeutlicht. Komplexe Anordnungen trotz gleicher Anzahl an Wasserstoff-Brückenbindungen weisen signifikante Unterschiede in ihren Bindungskonstanten auf, was auf die zusätzlichen sekundären elektro-statischen Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Liegen sich zwei Akzeptoren bzw. Donatoren versetzt gegenüber, so stoßen sich diese ab, wodurch die Bindung geschwächt wird. Im entgegengesetzten Fall, in dem ein Akzeptor einem Donor versetzt gegenüber steht, ziehen diese sich an, was zur Verstärkung der Bindung führt.



**Abbildung 7:** Beispiele für Tripel-Wasserstoffbrückenbindungen in unterschiedlichen Donor-/Akzeptor-Anordnungen und der daraus resultierenden Bindungskonstanten in Chloroform.

Das Bindungsmotiv ADA-DAD hat beispielweise eine signifikant niedrigere Bindungskonstante ( $K_a = 10^2 \text{ M}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ ) als DAA-ADD ( $10^4 \text{ M}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Das kann damit begründet werden, dass das System ADA-DAD ausschließlich abstoßende Wechselwirkungen aufweist, wohingegen das Bindungsmotiv DAA-ADD zwei anziehende und zwei abstoßende, sekundäre Wechselwirkungen umfasst, was

in Abbildung 7 verdeutlicht wird. Auf Grund dessen muss die Abfolge AAA-DDD die vergleichsweise höchste Bindungskonstante ( $K_a \geq 10^5 \text{ M}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$ ) aufweisen, da hier vier anziehende sekundäre Wechselwirkungen die Bindung verstärken.<sup>[25]</sup> Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch Erweiterung der Wasserstoffbrückenbindungs-Anordnung durch weitere Akzeptoren bzw. Donoren, die Bindung weiter verstärkt werden (Abbildung 8). Dabei erreicht eine AADD-DDAA-Anordnung eine Bindungskonstante von  $K_a = 10^7 \text{ M}^{-1}$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) mit vier anziehenden, sekundären Wechselwirkungen und zwei abstoßenden, sekundären Wechselwirkungen.<sup>[26, 27]</sup> Der Extremfall einer AAAA-DDDD-Anordnung zeigt hier die höchste Bindungskonstante von  $K_a = 10^{12} \text{ M}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[28]</sup>

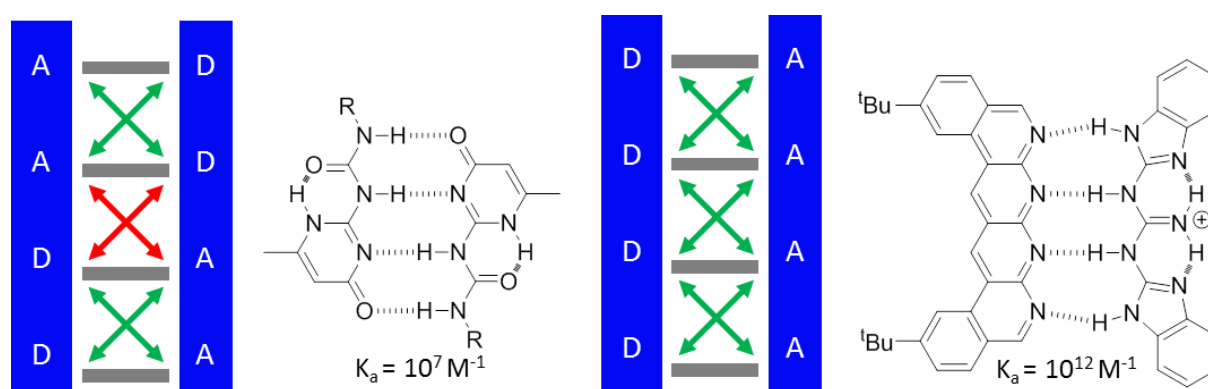


Abbildung 8: Beispiele für Quadrupel-Wasserstoffbrückenbindungen in unterschiedlichen Donor-/Akzeptor-Anordnungen mit ihren entsprechenden Bindungskonstanten.

Multi-Wasserstoffbrückenbindungen waren die erste Art von nicht-kovalenten Wechselwirkungen, die zur Bildung von supramolekularen Polymeren herangezogen wurde. Im Jahre 1990 wurde von *Lehn et al.* der erste Typ eines supramolekularen Polymers auf Basis von bifunktionalen Diamidopyridinen und Uracil-Derivaten mit Tripel-Wasserstoffbrückenbindungen entwickelt (Abbildung 9).<sup>[29]</sup> Um höhere Polymerisationsgrade zu erreichen, wurde 1997 von *Meijer et al.* ein Molekül entwickelt, welches aufgrund seiner vier Wasserstoffbrückenbindungen (Quadrupel-Wasserstoffbrückenbindungen) eine wesentlich höhere Bindungskonstante aufweist (Abbildung 8).<sup>[30]</sup> Der Nachteil des AAAA/DDDD Motives liegt darin, dass es sich nicht um ein selbstkomplimentäres System handelt sondern in diesem Fall zwei Moleküle synthetisieren werden müssen, wodurch der entsprechende Aufwand der Synthese erhöht wird.

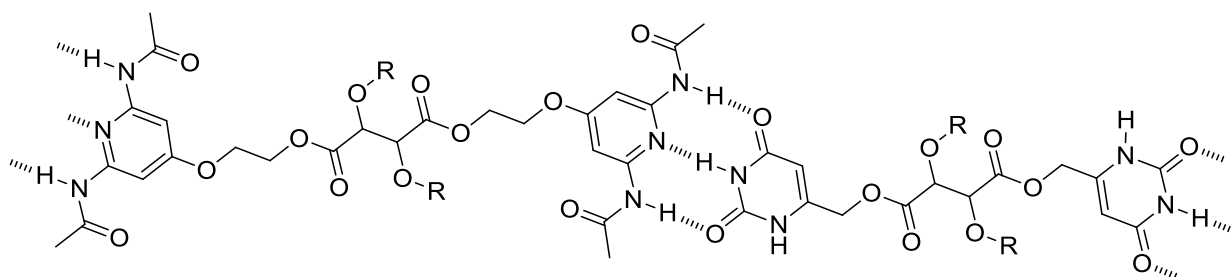


Abbildung 9: Supramolekulares Polymer aus einem von *Lehn et al.* entwickelten Tripel –Wasserstoffbrückenbindungs-molekül.

Ein weiterer Bereich der nicht-kovalenten Wechselwirkungen sind die Metall-Ligand-Wechselwirkungen (Metall enthaltende Polymere), welche die Eigenschaften von organischen Polymeren mit denen von Metallen verbindet. Dabei werden die magnetischen, elektronischen, optischen oder katalytischen Eigenschaften der Metalle auf das Polymer übertragen.<sup>[31]</sup> Dieser Typ von Verbindungen kann in drei Arten unterteilt werden: Zum einen in „metal-organic frameworks“ (MOFs, metallorganische Gerüste), lange Ketten von 1D-Makromolekülen und 3D-Netzwerke (Abbildung 10).<sup>[32]</sup>

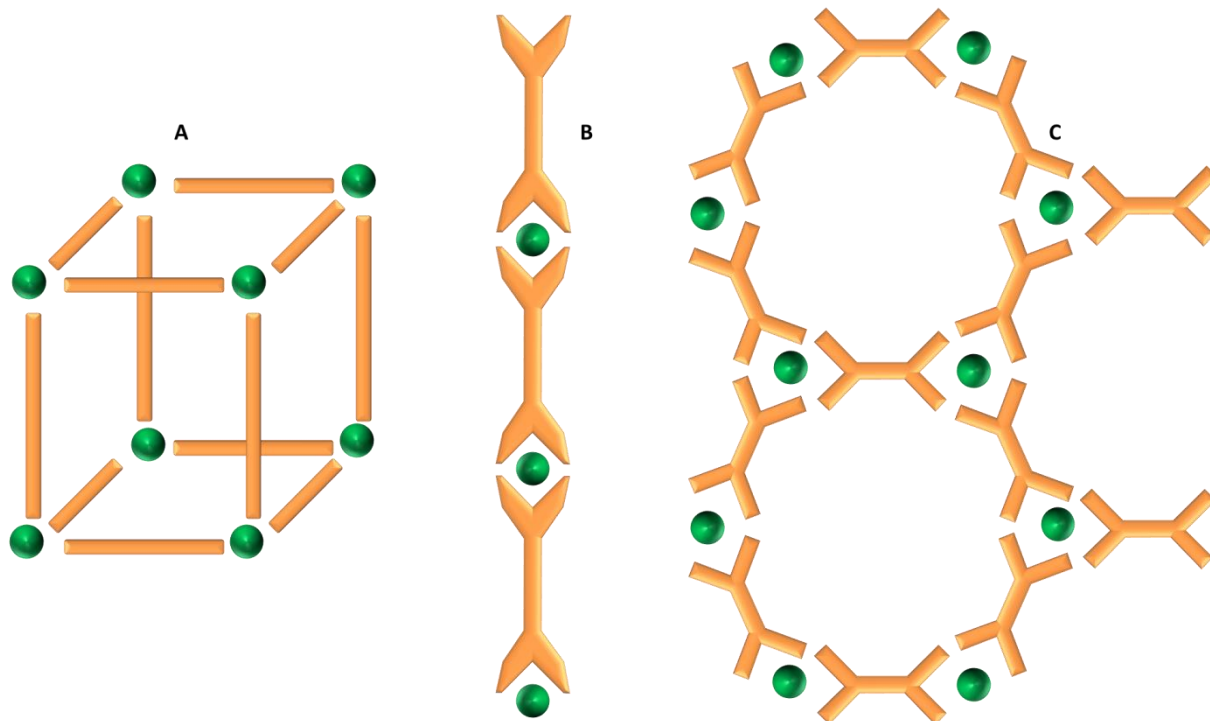


Abbildung 10: Klassifizierung von Metall-Koordinationspolymeren A) Metallorganische-Gerüste (MOFs), B) Lange Ketten von 1D-Makromolekülen und C) 3D-Netzwerke.

Für diese Arbeit waren allerdings nur Metallo-supramolekulare Polymere (3D-Netzwerke) wichtig, welche im Folgenden mit MSP abgekürzt werden. Die Eigenschaften von Metallo-supramolekularen Polymeren variieren über weite Bereiche aufgrund der Vielzahl von möglichen Metallen und Liganden, die kombiniert werden können. Um einen hohen Polymerisationsgrad zu erreichen, sind hohe Bindungskonstanten von Vorteil. Dazu werden multivalente Metallionen sowie mehrzählige Liganden verwendet. Die nachstehende Tabelle 1 verdeutlicht den Einfluss des Chelat-Liganden auf die resultierende Bindungskonstante. <sup>[33]</sup> Es zeigt sich, dass die Bindungskonstante für die erste Bindung für Pyridin und Zink(II) im Bereich zwischen  $10^3$  und  $10^4 \text{ M}^{-1}$  liegt. Wohingegen man für das Zweizählige Bipyridin und Zn(II) Konstanten von  $10^5 \text{ M}^{-1}$  erhält und für das entsprechende Dreizählige Terpyridin Konstanten  $>10^5 \text{ M}^{-1}$  erwarten kann.

**Tabelle 1: Bindungskonstanten für Zink(II)-Komplexe mit aromatischen N-Donor-Liganden mit steigendem Chelatisierungsvermögen.** <sup>[34 a-f]</sup>

Ligand	$K_1(\text{M}^{-1})^a$	$\beta_n(\text{M}^{-n})^a$	Lösungsmittel/Gegenion
Pyridin/ZnTPP	$4.1 \times 10^3$ $3.3 \times 10^3$ $3.8 \times 10^3$ $2.0 \times 10^4$	$4.1 \times 10^3$ (n=1) $3.3 \times 10^3$ (n=1) $3.8 \times 10^3$ (n=1) $2.0 \times 10^4$ (n=1)	$\text{CHCl}_3$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Benzol $\text{CCl}_4$
bpy/Zn <sup>+2</sup>	$2.5 \times 10^5$ $2.0 \times 10^5$	$2.0 \times 10^{13}$ (n=3) $4.2 \times 10^{13}$ (n=3)	wässrige $\text{KNO}_3$ -Lösung 0.1 M $\text{NaNO}_3$ -Lösung
phen/Zn <sup>+2</sup>	$2.7 \times 10^6$ $3.5 \times 10^6$	$1.0 \times 10^{17}$ (n=3) $2.5 \times 10^{17}$ (n=3)	wässrige $\text{KNO}_3$ 0.1 M $\text{NaNO}_3$ -Lösung
tpy/Zn <sup>2+</sup>	$>10^8$ $1.0 \times 10^5$ <sup>b</sup> $2.5 \times 10^8$ <sup>c</sup>	$>10^8$ (n=2) $8.0 \times 10^9$ (n=2) <sup>b</sup> $2.0 \times 10^{14}$ (n=2) <sup>c</sup>	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{ClO}_4^-$ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{ClO}_4^-$ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{ClO}_4^-/\text{TBAPF}$

<sup>a</sup>  $K_1$  Bindungskonstante für die erste Bindung und  $\beta_n$  ist die Gesamt Bindungskonstante

<sup>b</sup> Bestimmt für ein 4'-substituiertes Terpyridin

<sup>c</sup> Bestimmt ein 4'-substituiertes (TBAPF, 0.01 M Tetrabutylammonium hexafluorophosphat)

Ein weiterer Vorteil von Metall-Ligand-Wechselwirkungen als Bindungsstellen in supramolekularen Polymeren liegt darin, dass diese auch in polaren Medien eine hohe Stabilität aufweisen können, wobei durch den ionischen Charakter dieser Wechselwirkung eine gute Löslichkeit gewährleistet bleibt. <sup>[35, 36]</sup> Die Reversibilität der Metall-Ligand-Wechselwirkung kann durch den Einsatz konkurrierender Chelatliganden wie EDTA als sechszähliger Ligand oder DOTA und DTPA als achtzählige Liganden, sowie durch Temperaturerhöhung bzw. -erniedrigung beeinflusst werden. <sup>[37, 38]</sup> Neben aromatischen N-Donor-Liganden, wie Bipyridine, sind auch Chelat-Liganden, wie Catechole und 8-Hydroxychinoline von hohem Interesse, da diese Liganden synthetisch leicht zugänglich sind und gleichzeitig hohe Komplexierungskonstanten mit Übergangsmetallen wie Ti(III), Fe(II/III) sowie

Halbmetallen wie Ga(III), Al(III) oder Lanthanoiden wie Yb(III) aufweisen.<sup>[39-43]</sup> Über die Wahl des entsprechenden Metalls lassen sich sowohl die mikroskopischen als auch die makroskopischen Eigenschaften, wie Gelierung eines MSPs oder die photophysikalischen Charakteristika, beeinflussen bzw. gezielt steuern. So kann über die Steuerung der Komplexierungsstärke die Stöchiometrie der Metallkoordination variiert werden, um mit Hilfe geeigneter Liganden gezielt Geometrien wie Ringe, Ketten, Gitter, Helikate, Dreiecke usw. zu konstruieren (Abbildung 11).<sup>[44-48]</sup>

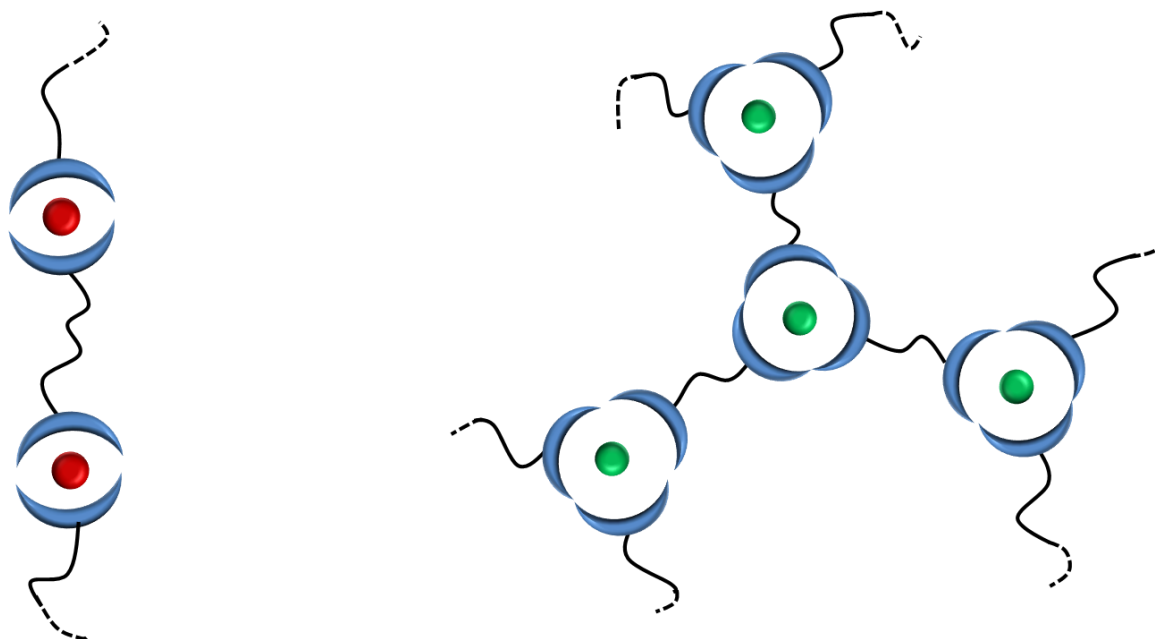


Abbildung 11: Schematischer Vergleich eines linearen Metallo-Polymers (2:1-Koordination, links) mit einem verzweigten Metallo-Polymer (3:1-Koordination, rechts).

Über die Stärke der entsprechenden Metallkoordination lässt sich die Bindungskonstante  $K$  mit dem Polymerisationsgrad ( $DP$ , Degree of Polymerisation) in Beziehung setzen. Für vollständig reversible Koordinationspolymere gilt, dass der Polymerisationsgrad proportional zur Bindungskonstante ( $K [M]^{1/2}$ ) ist.<sup>[49]</sup>

$$DP \sim (K[M])^{\frac{1}{2}}$$

Das bedeutet, dass, ausgehend von einer 1 mM Lösung, der  $DP$  abgeschätzt werden kann. Im Falle einer Bindungskonstanten von  $K = 10^5 \text{ M}^{-1}$  können nur Polymerisationsgrade von  $\approx 10$  erreicht werden. Im Falle von Bindungskonstanten von  $K = 10^7 \text{ M}^{-1}$  werden Polymere mit einem  $DP$  von ungefähr 100 erreicht. Hierbei ist zu erwähnen, dass das Design der Molekülstruktur des Liganden und die Ausrichtung der Koordinationsbindung bei linearen MPS eine wesentliche Rolle spielt. Dabei führt



ein starrer Ligand mit einer nicht-linearen (verzweigten) Koordinations-konfiguration oftmals zur Bildung von Makrocyclen, wie Polygonen, Polyedern oder MOFs,<sup>[50]</sup> wohingegen ein ditopischer Ligand mit flexiblem Linker oder einem flexiblen Koordinationssystem mit linearer Struktur oft zu linearen MSPs mit hohen DP führt. Eine im Vergleich zu Metall-Ligand Wechselwirkungen, schwächere Art von nicht-kovalenten Wechselwirkungen beruht wie die Wasserstoffbrückenbindungen auf der Interaktion zwischen organischen Molekülen bzw. dem Gewinn an Entropie. Die sogenannten „Host-Guest“-Wechselwirkung (Wirt-Gast-Wechselwirkung) umfassen verschiedenste kooperative Effekte, wie hydrophobe Wechselwirkungen, Multi-Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Bindungen, van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Wechselwirkungen.<sup>[51]</sup> Zu den bekanntesten Vertretern der Host-Guest-Wechselwirkungen, die supramolekulare Polymere ausbilden können, gehören Cyclodextrine (CD), Kronen-Ether, Cucurbiturile, Calixarene sowie Pillar[n]arene.<sup>[51, 52]</sup> Gastmoleküle sind organische Moleküle, die in den entsprechenden Hohlräumen des Wirtmoleküls aufgenommen bzw. in diesen gebunden werden können. Abbildung 12 zeigt Beispiele von Wirtmolekülen und typischen Gastmolekülen.

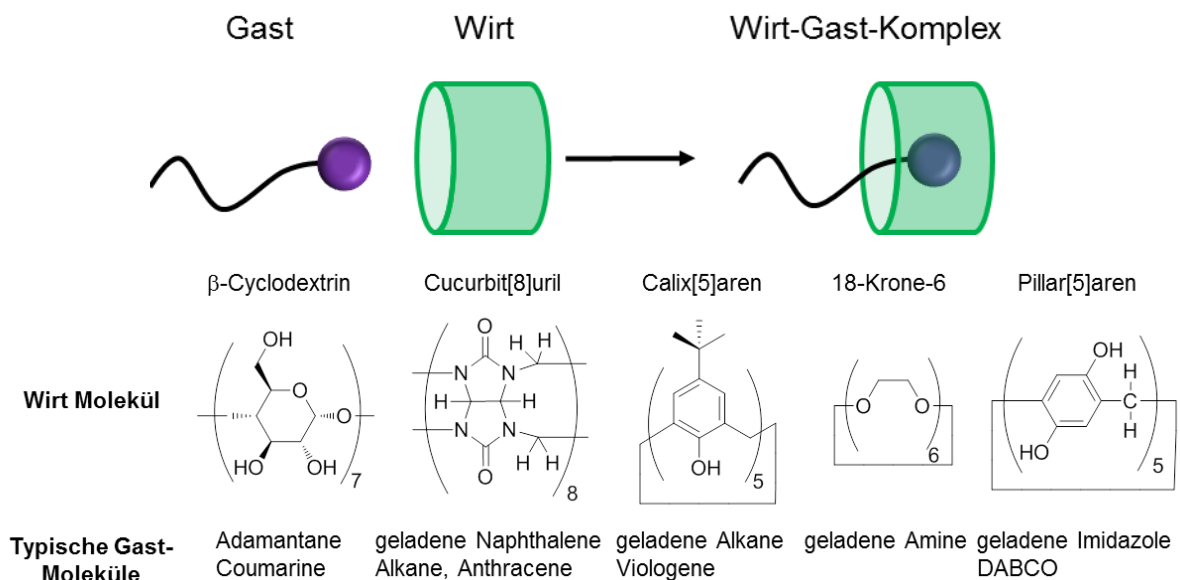


Abbildung 12: Schematische Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes des AB-Typs, einige Wirtsmoleküle und ihre entsprechenden Gastmoleküle.

Voraussetzung für die Ausbildung eines Wirt-Gast-Komplexes ist eine komplementäre Form. Dazu muss der Hohlraum des Wirtes mit der Größe bzw. Form des entsprechenden Gastmoleküls übereinstimmen, um eine möglichst hohe

Assoziation zu erreichen (Abbildung 12). Die vergleichsweise schwächste Art unter nicht-kovalenten Wechselwirkungen ist die aromatische Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, auch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkung genannt. Im Allgemeinen unterstützen  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen ( $\pi$ - $\pi$ -stacking) eine supramolekulare Polymerisation, da diese schwach und wenig gerichtet sind. Aus dieser Tatsache resultierend, werden in der Peripherie des Aromatenkerns Gruppen eingeführt, um die Bildung von supramolekularen Polymeren zu fördern (Abbildung 13).

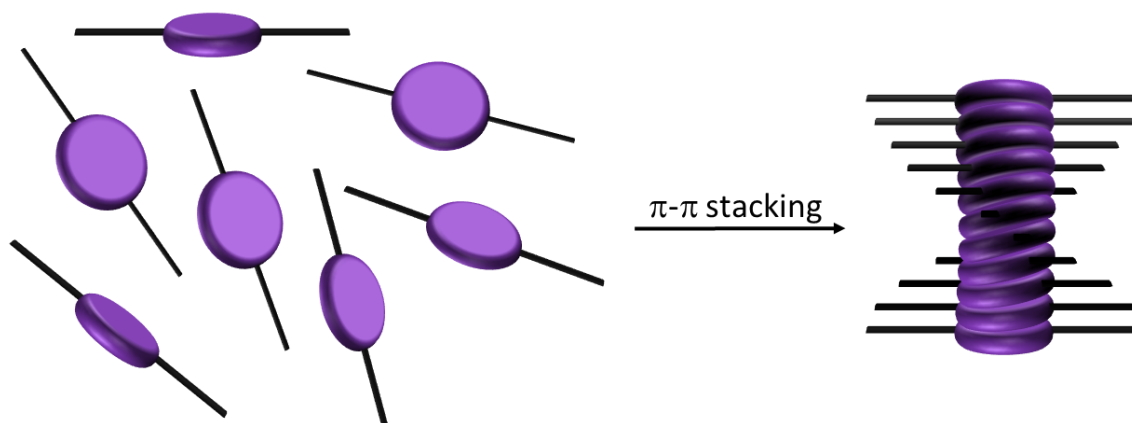


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer aromatischen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung unter Bildung eines supramolekularen Polymers.

Viele wissenschaftliche Arbeiten konzentrieren sich auf die Bildung von linearen, säulenartigen Polymeren (fibers), die sich über eine  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkung ( $\pi$ - $\pi$ -stacking) zusammenlagern. <sup>[53-56]</sup> Des Weiteren beschäftigen sich einzelne Forschungsarbeiten mit supramolekularen Polymeren bei denen die aromatischen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen entlang der Hauptkette verlaufen. Ein bekanntes Beispiel stellen molekulare Pinzetten dar, die als nicht-cyclische Wirtsmoleküle mit offenen Hohlräumen fungieren, in denen Gastmoleküle über aromatische Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen gebunden werden können (Abbildung 14). <sup>[57]</sup>

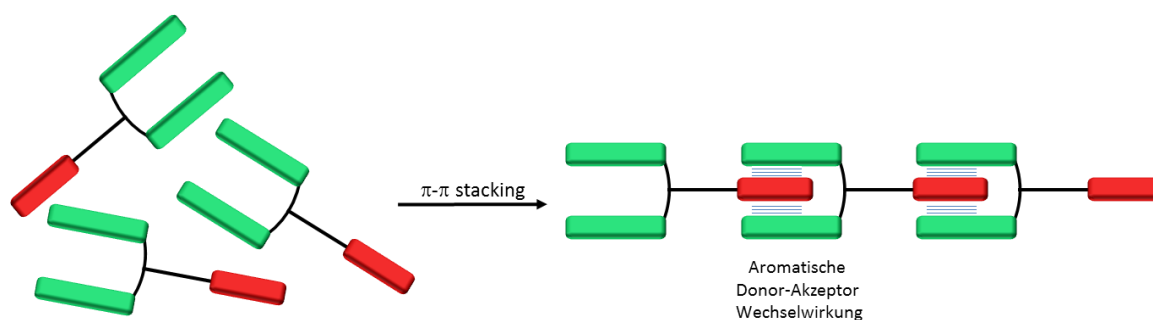


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen innerhalb eines supramolekularen Polymers basierend auf einer molekularen Pinzette (Wirt, grün) und einem entsprechenden aromatischen Gast (rot).

Üblicherweise bestehen supramolekulare Polymere aus Monomeren, die nur einen Typ von nicht-kovalenten Wechselwirkungen ausbilden können. In der Natur herrscht allgemein eine Kombination von mehreren, unterschiedlichen nicht-kovalenten Wechselwirkungen in orthogonaler Ausrichtung vor. Inspiriert von biologischen Systemen haben Chemiker supramolekulare Polymere entwickelt, die sich mehrere nicht-kovalente Wechselwirkungen zunutze machen. [58-65] Die Kombination aus mehreren, nicht-kovalenten Wechselwirkungen bietet die Möglichkeit eine Metall-Ligand-Koordination mit einer Multi-Wasserstoffbrückenbindung oder auch mit  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zu verknüpfen. Im Folgenden wird als Beispiel auf das von *Schmuck et al.* entwickelte heteroditopische supramolekulare Polymer näher eingegangen. Das entwickelte Molekül besteht aus einem Terpyridin, das mit Metallen koordinieren kann und einem 5-(Guanidiniocarbonyl)-1*H*-pyrrol-2-carboxylat. Das 5-(Guanidiniocarbonyl)-1*H*-pyrrol-2-carboxylat bildet ein, durch Wasserstoffbrücken unterstütztes Ionen-Paar im pH-Bereich zwischen 5-8 (Abbildung 15) aus. [66-69]

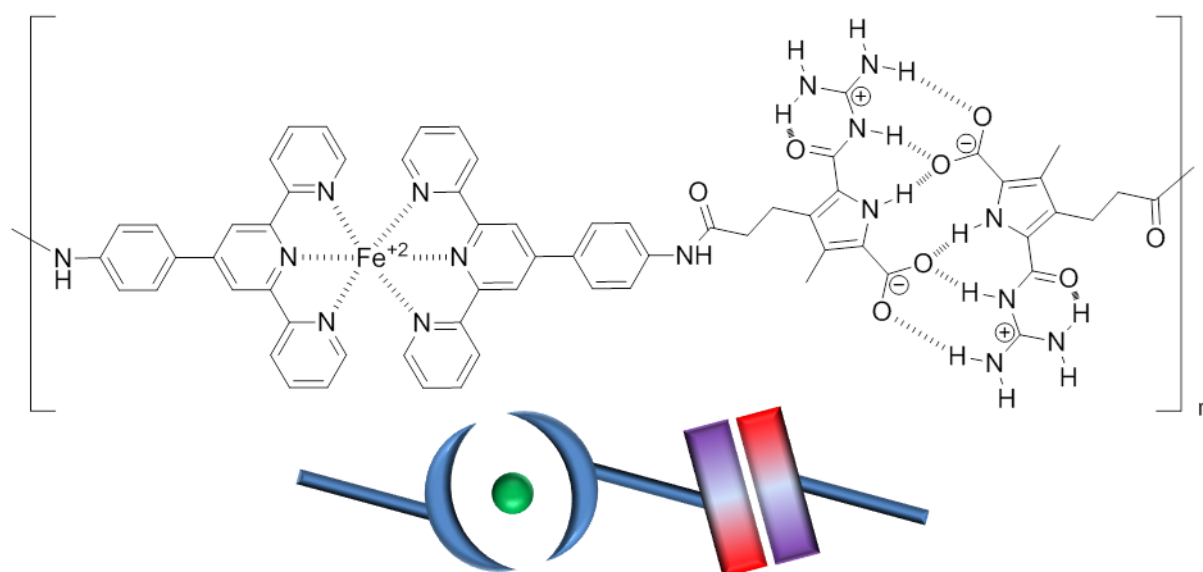


Abbildung 15: Selbstassembliertes supramolekulares Polymer aus einem heteroditopischen Monomer mit zwei orthogonalen Wechselwirkungen (Metall-Ligand-Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindung unterstützte Ionen-Paar-Bindung).

Beide Wechselwirkungen können orthogonal zueinander durch externe Stimuli geschaltet werden. So kann mittels pH-Wert Änderung zwischen einem zwitterionischen Dimer und einem positiven oder negativen Monomer geschaltet werden. Unabhängig davon kann die Metallkoordination durch Zugabe konkur-

---

rierender Chelat-Liganden aufgehoben werden. Ferner bildet das supra-molekulare Polymer in DMSO bei Konzentrationen kleiner 0.35 mM ringförmige Polymere, die bei Konzentrationen größer 0.35 mM zu Kettenpolymeren definierter Länge übergehen. [70]

### Einteilung nach dem Polymerisationsmechanismus

Eine weitere Einteilung von supramolekularen Polymeren kann anhand ihrer Polymerisationsmechanismen vorgenommen werden. Klassische Polymerisationsreaktionen, bei denen kovalente Bindungen geknüpft werden, unterliegen meist einer kinetischen Kontrolle, da die Energiebarriere der Depolymerisation oft größer ist als die der Hinreaktion. Bei der supramolekularen Polymerisation spielen hingegen thermodynamische Größen wie Konzentration, Temperatur oder Druck eine wesentliche Rolle, da die nicht-kovalenten Bindungen reversibel sind und von den oben genannten Parametern stark beeinflusst werden können. Es wird zwischen isodesmischem-, Ring-Ketten- und kooperativem Mechanismus unterschieden (Abbildung 16).

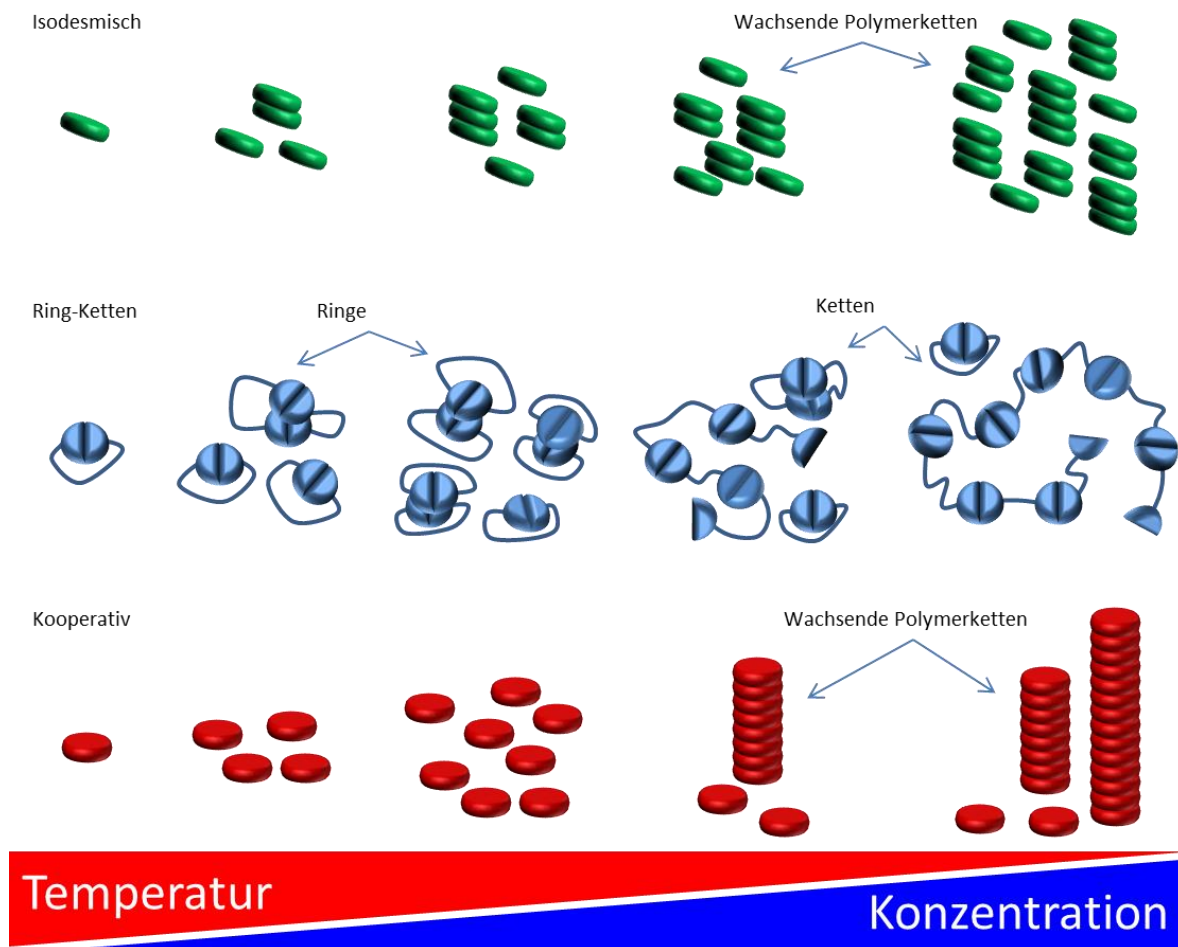


Abbildung 16: Schematische Darstellung des isodesmischen-, Ring-Ketten- und kooperativen Polymerisationsmechanismus.

### Isodesmischer Mechanismus

Bei isodesmischen Mechanismen sind die reversiblen nicht-kovalenten Bindungen, die bei der Polymerisation geknüpft werden, in jeder Stufe des Polymerisationsprozesses identisch. Das bedeutet, dass die Reaktivität der Endgruppen während des supramolekularen Polymerisationsprozesses keinen Einfluss auf benachbarte Moleküle und auch keinen energetischen Einfluss auf die ungebundene Seite nimmt. Darüber hinaus werden isodesmische Mechanismen über die Abwesenheit cyclischer Intermediate im Reaktionsverlauf definiert. Thermo-dynamisch ist die isodesmische supramolekulare Polymerisation von ditopischen Monomeren in verdünnten Lösungen charakterisiert von einer Bindungskonstante  $K$  für jeden der reversiblen Schritte. <sup>[71]</sup> Das schrittweise Wachstum vom Monomer zur Polymerkette führt zu einer konstanten Verringerung der freien Gibbs-Energie  $\Delta G^0$ . Dies induziert, dass die Affinität eines Monomers/Oligomers zum Polymer unabhängig von dessen Länge ist.

Der allgemeine Verlauf eines supramolekularen Polymerisationsmechanismus, ohne eine eventuelle kinetische Barriere bei der Selbstassemblierung, ist in Abbildung 17 gezeigt. Dabei repräsentiert  $M_1$  das Monomer und  $K$  die Gleichgewichtskonstante  $[M^{-1}]$ . Aus der Gleichwertigkeit jedes Schrittes während der Polymerisation resultiert, dass es keine kritische Konzentration bzw. keine kritische Temperatur für die Selbstassemblierung gibt. [71-75]

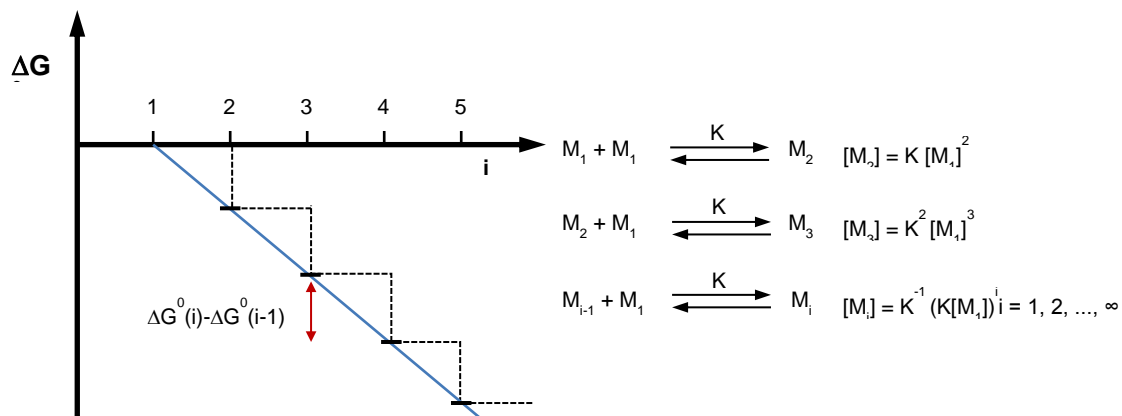


Abbildung 17: Darstellung einer isodesmischen Polymerisation als dynamischer Gleichgewichtszustand bzw. als schematisches Energiediagramm mit  $[i]$  als Einheit für die Oligomergröße und  $\Delta G^0$  als freie Gibbs-Energie.

### Kooperativer Mechanismus

Der kooperative Polymerisationsmechanismus wird in zwei Wachstumsstadien unterteilt. Der kooperative supramolekulare Polymerisationsmechanismus besteht aus einem isodesmischen Polymerisationsteil mit einer Assoziationskonstante  $K_n$  für die Anlagerung jedes Monomers. Dieser Anlagerungsprozess wiederholt sich bis zu einer kritischen Konzentration, ab welcher sich Nukleationskeime bilden. Ab diesem Punkt läuft jede Anlagerung weiterer Monomere mit einer Assoziationskonstante  $K_e$ , welche im Allgemeinen größer ist als  $K_n$ . Auch dieser Prozess ist isodesmisch, wobei  $K_e$  sich auf die Kettenverlängerung (Elongation) bezieht. Bei einer kooperativ supramolekularen Polymerisation wird zwischen „nucleated“ und „downhill“ Prozessen unterschieden. Definiert von *Ferrone* wird die Polymerisation einer kooperativen supramolekularen Polymerisationsreaktion durch einen Nukleationskeim initiiert. Gleichzeitig steigt die freie Gibbs-Energie der Oligomere im Vergleich zu Monomeren und erreicht ein Maximum (Abbildung 18). [76]

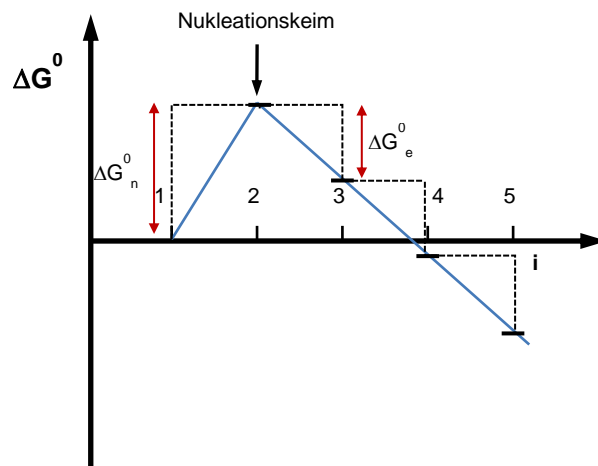


Abbildung 18: Schematisches Energiediagramm einer kooperativ nukleierten supramolekularen Polymerisation mit  $[i]$  als Einheit für die Oligomergröße und  $\Delta G^0$  als freie Gibbs-Energie.

Im Gegensatz zur „nucleated“ supramolekularen Polymerisation ist die „downhill“ Polymerisation nicht durch einen initialisierten Anstieg der freien Gibbs-Energie, sondern durch deren stetige Verringerung charakterisiert. Dabei sind die Assoziationskonstanten des anfänglichen Wachstums geringer als die der Kettenverlängerung (Elongation). Abbildung 19 stellt den Verlauf der freien Gibbs-Energie schematisch dar. Ferner ist das Monomer die Spezies mit der höchsten Energie. <sup>[77]</sup>

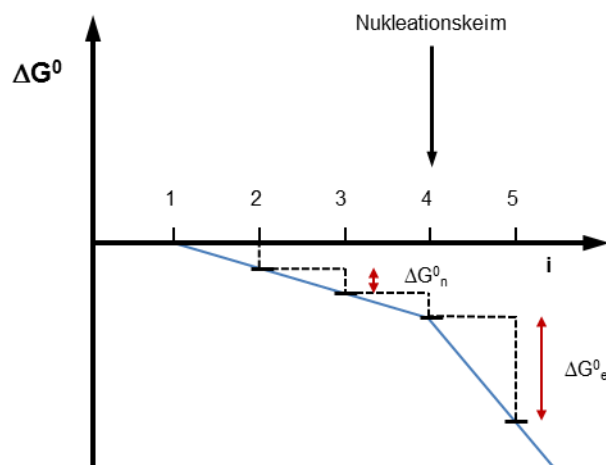


Abbildung 19: Schematisches Energiediagramm einer kooperativen „downhill“ supramolekularen Polymerisation mit  $[i]$  als Einheit für die Oligomergröße und  $\Delta G^0$  als freie Gibbs-Energie.

## Ring-Ketten-Mechanismus

Dieser Mechanismus wird durch die reversible Polymerisation von diatopischen Monomeren repräsentiert. Hier assemblieren die linearen Aggregate, das Monomer eingeschlossen, über einen cyclischen Zustand zum eigentlichen Polymer. Dabei werden zwei reversibel assoziierende Endgruppen durch einen flexiblen Linker verbunden. Im Gegensatz zur kovalenten Ring-Ketten-Polymerisation findet die supramolekulare Polymerisation aufgrund der schnellen Assoziation und Dissoziation der reversiblen Wechselwirkungen immer unter thermodynamischer Kontrolle statt. Dabei spielen intramolekulare sowie intermolekulare Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle (Abbildung 20).

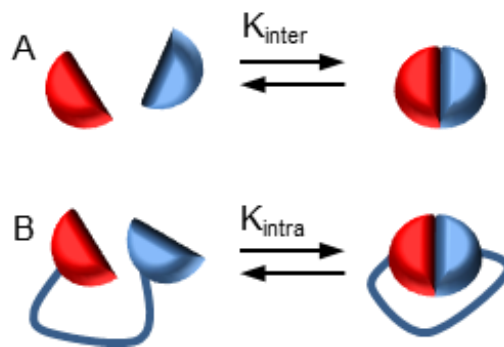


Abbildung 20: A) Reversible Assoziation zweier Endgruppen eines Monomers mit einer intramolekularen Gleichgewichtskonstante  $K_{inter}$  ( $M^{-1}$ ). B) Zwei, über einen Linker verbundene Endgruppen mit der dimensionslosen Gleichgewichtskonstante  $K_{intra}$  mit Bezug zu  $K_{inter}$  bei effektiver Molarität (EM).

Die supramolekulare Ring-Ketten-Polymerisation ist durch die Tatsache, dass lineare Oligomere und Polymere mit ihren cyclischen Äquivalenten im Gleichgewicht stehen, charakterisiert. Die reversible Cyclisierung wird im Wesentlichen durch die konformativen Eigenschaften der Linker bestimmt, die die beiden reversibel assoziierenden Endgruppen separieren. Abbildung 21 zeigt schematisch eine nicht-kovalente Ring-Ketten-Polymerisation mit  $K_{inter}$  ( $M^{-1}$ ) für die intermolekulare Bindungskonstante der Assoziation und  $K_{intra(i)}$  für die dimensionslose intramolekulare Gleichgewichtskonstante des Ringes-Schlusses. Die effektive Molarität (EM) kennzeichnet das Verhältnis der inter- und intramolekularen Gleichgewichtskonstanten.



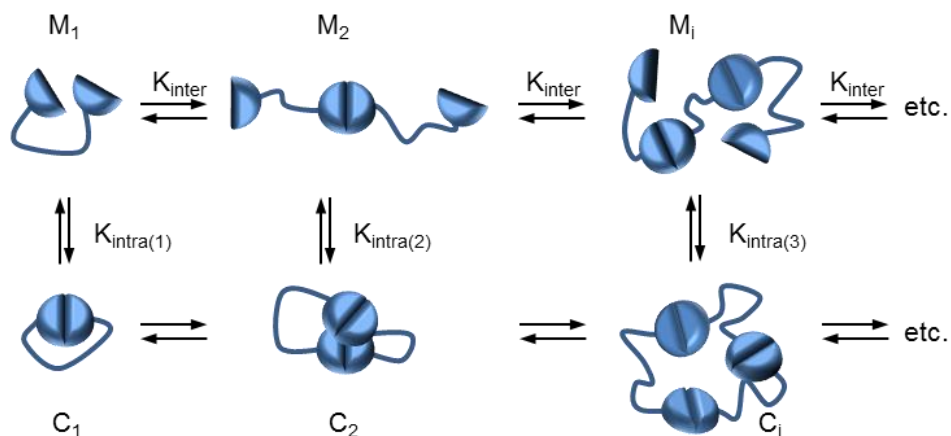


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Ring-Ketten-Polymerisation mit  $K_{\text{inter}}$  ( $M^{-1}$ ) für die intermolekulare Bindungskonstante der Assoziation und  $K_{\text{intra}(i)}$  als dimensionslose intramolekulare Gleichgewichtskonstante für den Ring-Schluss.

Im Falle einer supramolekularen Polymerisation eines bifunktionalen Monomers des AB-Typs repräsentiert die effektive Molarität die Monomer-Konzentration, ab welcher eine Cyclisierung einer linearen Oligomerisierung bevorzugt wird. Somit ist die EM ein empirisches Maß für Cyclisierungsreaktionen mit bifunktional substituierten Monomeren, welche reversibel über nicht-kovalente Wechselwirkungen polymerisieren (Abbildung 22).

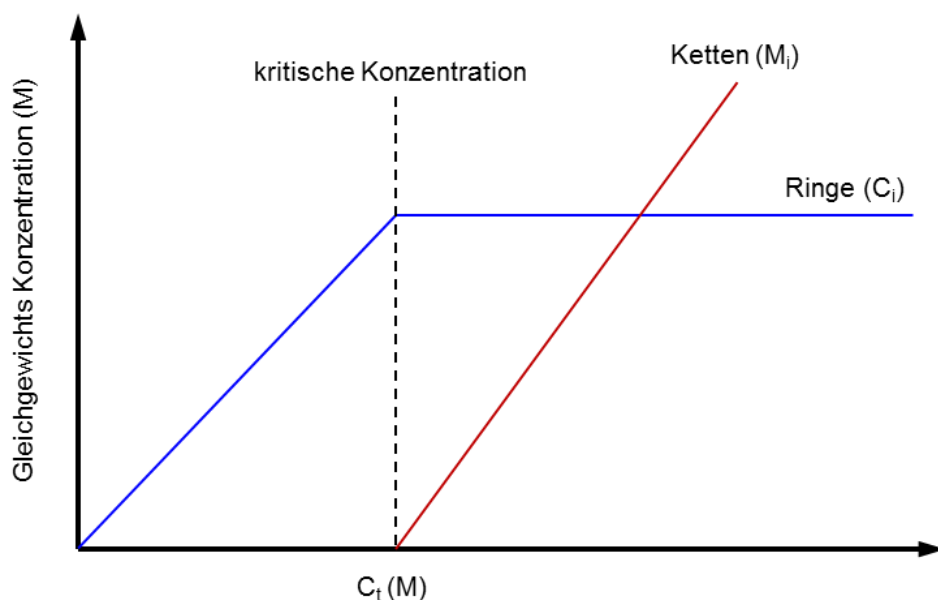
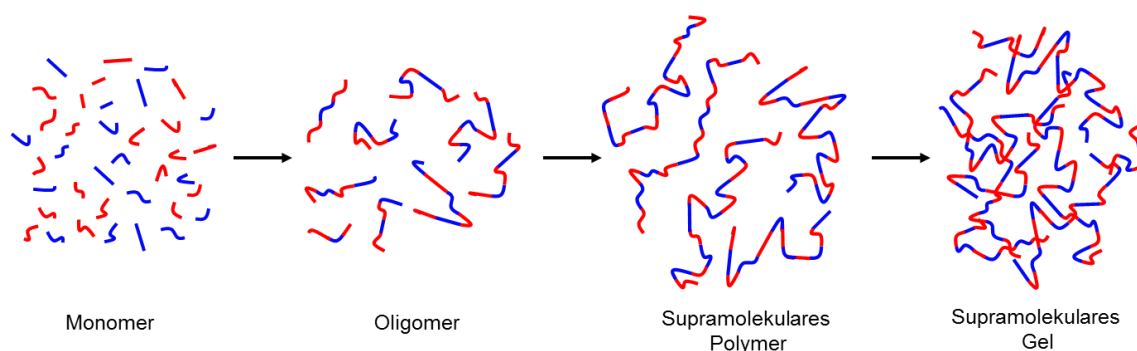


Abbildung 22: Beziehung zwischen der Konzentration des ditopischen Monomers in einer verdünnten Lösung ( $C_i$ ) und der Gleichgewichtskonzentration der Ketten ( $M_i$ ) bzw. Ringe ( $C_i$ ) bei einer supramolekularen Ring-Ketten-Polymerisation mit  $C_t(M)$  als kritische Konzentration, bei der sich erste Oligomere bzw. Polymerketten bilden.

### 3 Supramolekulare Gele

Das wissenschaftliche Interesse an supramolekularen Gelen, die sich aus supramolekularen Polymeren bilden, die wiederum aus niedermolekularen Molekülen bestehen, hat in den letzten Jahren stark zugenommen (Abbildung 23). Das Ziel besteht darin, nicht nur die grundlegenden Aggregatstrukturen in supramolekularen Gelen zu verstehen, sondern auch ihr Potential für zukünftige Anwendungen weiterzuentwickeln und neue zu entdecken. Es wurden Gele entwickelt, die auf externe Stimuli wie Lichteinwirkung, Temperaturänderung oder pH-Wert-Änderung reagieren können und gegebenenfalls ihre Eigenschaften ändern. Dieser Umstand macht Gele zum Beispiel für Anwendungen als Sensor-Material interessant. Die Vielfalt an möglichen Architekturen/Strukturen, die Gele aufweisen können, sind sehr nützlich als Template für neue anorganische Superstrukturen, die wiederum zur Katalyse eingesetzt werden können. <sup>[79-81]</sup>



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung eines supramolekularen Gels vom Monomer über das Oligomer zum supramolekularen Polymer bis hin zum supramolekularen Gel.

Generell sind Gele viskoelastische Fluide, deren Fluideigenschaften zwischen denen einer idealen Flüssigkeit und denen eines idealen Festkörpers liegen. Das bedeutet ferner, dass ein viskoelastisches Gel aus einem quervernetzten Netzwerk und einem Lösungsmittel besteht, wobei das Lösungsmittel die Hauptkomponente bildet. Bei der Gelierung werden die Feststoffeigenschaften durch den Einschluss und die Adhäsion der Flüssigkeit in den gebildeten 3D-Netzwerken bestimmt. Das gebildete Netzwerk ist oftmals das Ergebnis einer Quervernetzung von Hauptpolymersträngen der Makromoleküle durch nicht-kovalente Wechselwirkungen. Gele können nach ihrem Ursprung, ihrem Aufbau, der Art der Quervernetzung, die das 3D-Netzwerk bildet oder nach dem eingeschlossenen Medium klassifiziert werden (Abbildung 24). <sup>[82]</sup>

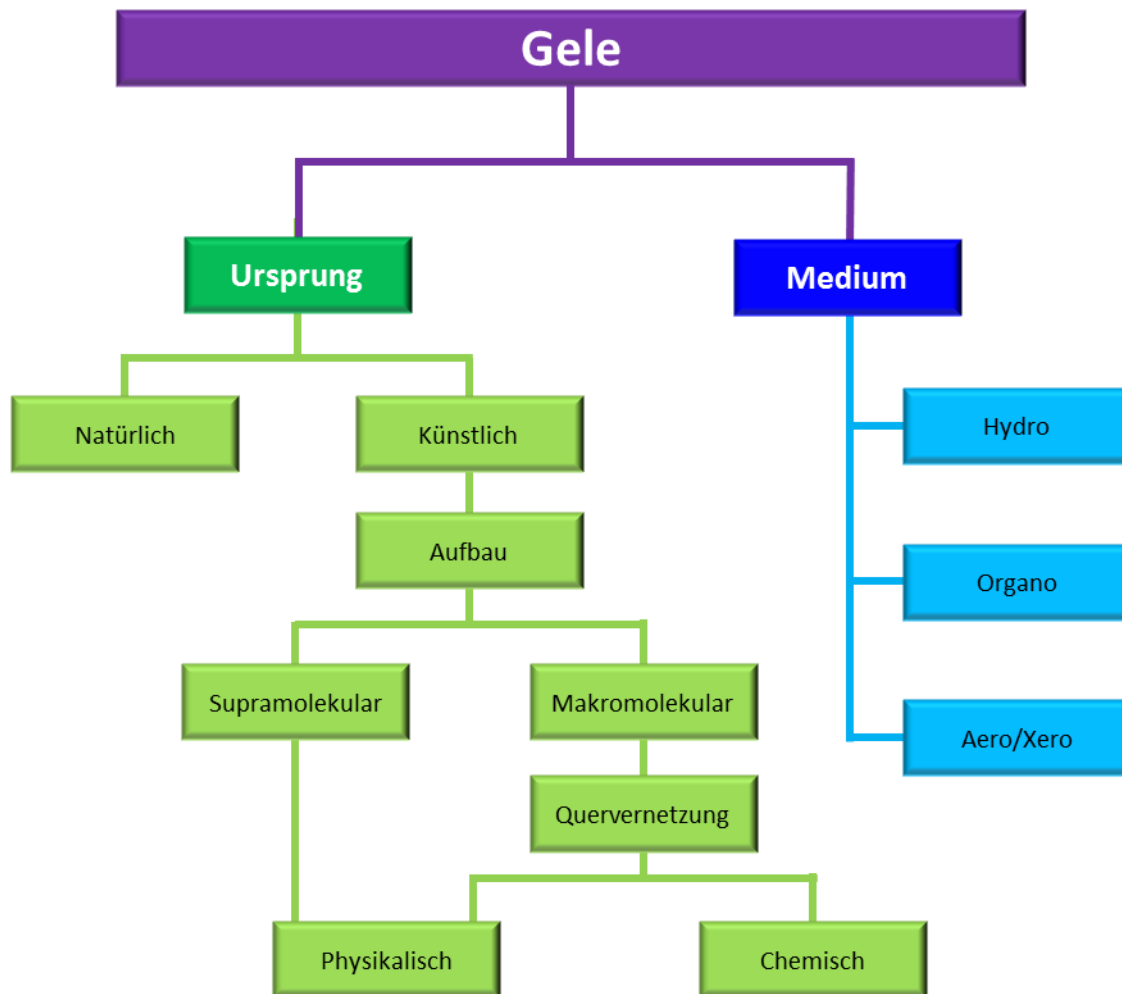


Abbildung 24: Einteilung von Gelen nach ihrem Ursprung bzw. ihrem Medium.

Die meisten der natürlich vorkommenden Gelatoren sind Makromoleküle, die Gele durch physikalische Quervernetzung (meistens Wasserstoffbrückenbindungen) bilden. <sup>[83-86]</sup> Diese Makromoleküle umfassen Gelatine, Collagen, Agar und Stärke. Gele, die sich von synthetischen Komponenten ableiten lassen, können weiterführend noch nach der Art ihres Aufbaus unterteilt werden. Auf Grund dessen wird zwischen makromolekularen (Polymere im klassischen Sinn) und supra-molekularen Gelen (aus kleinen Molekülen) unterschieden. Die Bildung von Gelen aus makromolekularen Komponenten basiert auf chemischer Quervernetzung oder physikalischen Wechselwirkungen. Gele, die auf starken chemischen Bindungen basieren, können nicht wieder aufgelöst werden bzw. sind thermo-dynamisch irreversibel (z.B. Polyester, Polyethylen, Polyacryl). Aus supra-molekularen Polymeren bestehende Gele (niedermolekulare Molmassen) werden durch Selbst-aggregation kleiner Gelatormoleküle gebildet, was durch nicht-kovalente Wechsel-

wirkungen gesteuert wird. Durch die schwachen Wechselwirkungen lassen sich derartige Gele leicht durch Beeinflussung der entsprechenden nicht-kovalenten Wechselwirkung vom Gel zum Sol schalten. Mit steigendem Verständnis über Selbstassoziation bzw. Selbstaggregation ist es möglich, Gele zu designen und durch den gezielten Einbau von funktionellen Gruppen die Eigenschaften der Gele zu verändern oder gezielt bestimmte physikalische oder chemische Eigenschaften zu erzeugen. Gele werden üblicherweise durch heißes Lösen des entsprechenden Gelatormoleküls in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt. Die entstehende *isotrop* übersättigte Lösung wird folgend auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei drei Aggregationsfälle eintreten können (Abbildung 25).

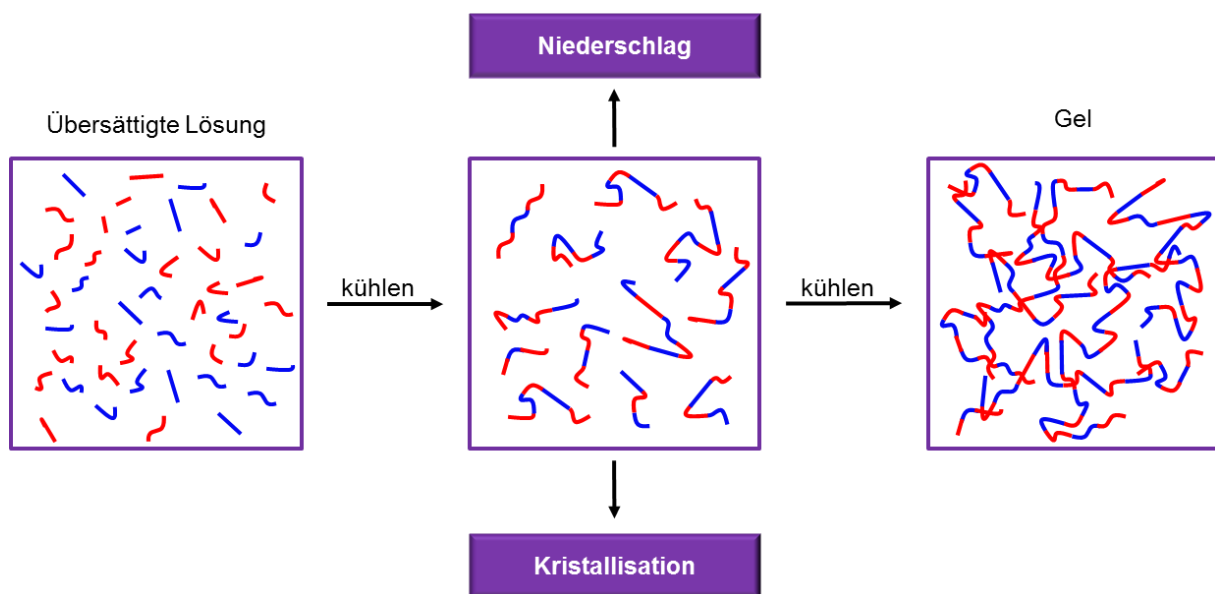
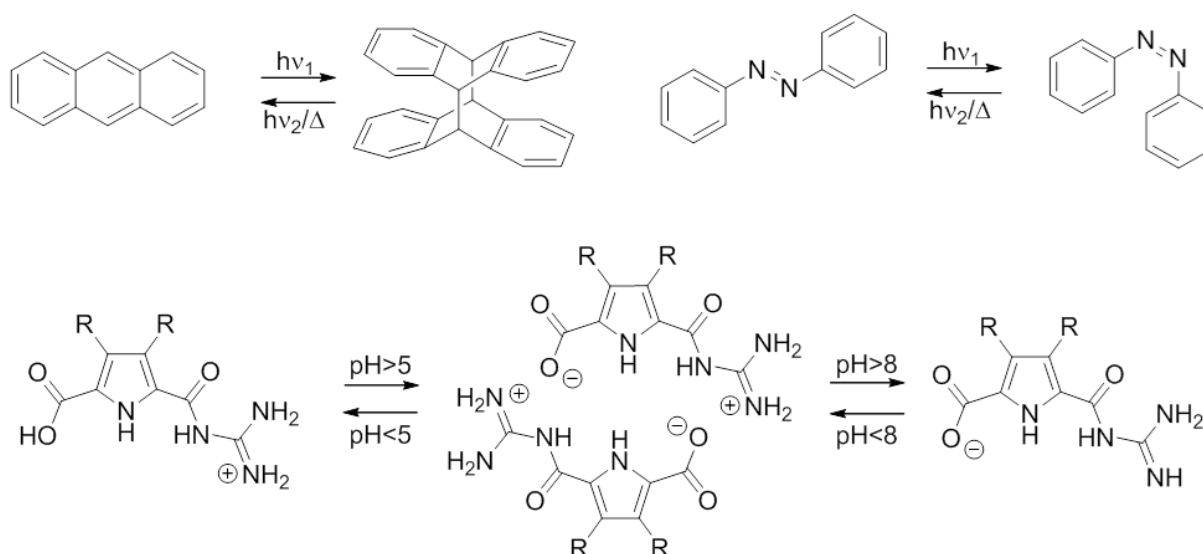


Abbildung 25: Schematische Darstellung der drei Aggregationsmöglichkeiten nach Abkühlen einer heißen, übersättigten Lösung.

Der erste Aggregationsfall bildet einen amorphen Niederschlag durch eine ungeordnete Aggregation. Die Kristallisation, die bis zu einer Einkristall-Bildung führen kann, entsteht durch eine geordnete Aggregation und wird im zweiten Aggregationsfall gebildet. Die Bildung eines Gels, die auf einem metastabilen Zustand zwischen Lösung und Kristall basiert, verdeutlicht der dritte Aggregationsfall. <sup>[87, 88]</sup> Der eigentliche Prozess der Gelierung umfasst die Selbst-Assoziation der Moleküle zu einem 3D-Netzwerk, welches im fortlaufenden Aggregationsprozess weiter wächst und eine Matrix bildet. In der Matrix wird das Lösungsmittel überwiegend durch Oberflächenspannung gefangen gehalten. Dieser Prozess verhindert den Fluss des Lösungsmittels durch die Schwerkraft, wodurch die

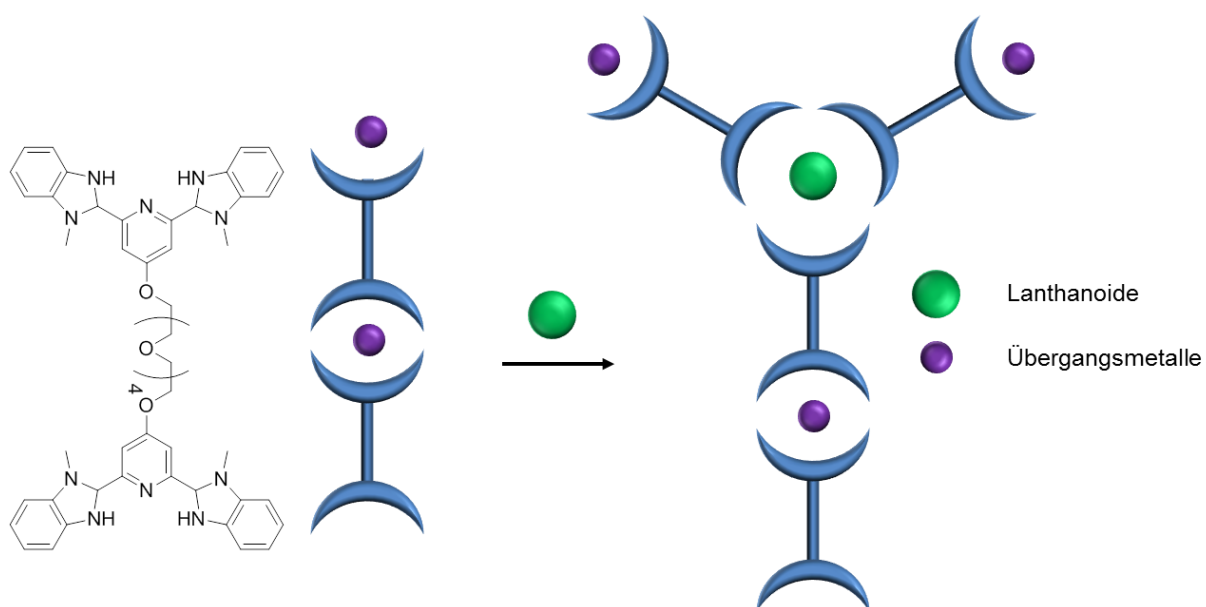
„Lösung“ Feststoff-Eigenschaften aufweist. <sup>[89-91]</sup> Dieser metastabile Prozess zwischen Gelierung und Kristallisation kann beispielsweise schon durch kleine Änderungen in der Struktur des Gelatormoleküls sowie im pH-Wert und durch Zugabe von Metallionen stark beeinflusst werden. <sup>[92, 93]</sup> Zudem besteht die Möglichkeit durch Ultraschall <sup>[94-96]</sup>, chemische Zusätze, <sup>[97-99]</sup> Lösungsmittel-Mischungen <sup>[100]</sup> und chemische Reaktionen eine Gelierung bei Raumtemperatur, ohne Vorbehandlung durch Erhitzen bzw. Kühlen zu bewirken. <sup>[100-102]</sup> Auf Grund der temperaturabhängigen Eigenschaft der Gele, die eine reversible Schaltung vom Gel zum Sol ermöglicht, sind diese in der Anwendung als Temperatursensoren sehr interessant. Die entsprechenden Gel-Sol-Übergangstemperaturen sind meist dem eines Festkörpers (Schmelzpunkt) ähnlich und daher genau definiert. Ferner lassen sich Gele so funktionalisieren, dass sie nicht nur auf Wärme, sondern auch auf andere externe Stimuli reagieren können. Erfolgt ein Einbau von photochemisch aktiven Einheiten in die Gelatormoleküle, wird eine Lichtsensitivität erreicht. In vielen Fällen werden dazu Azobenzole oder Anthrazen verwendet, die unter Einwirkung von Licht definierter Wellenlängen isomerisieren (Abbildung 26).



**Abbildung 26:** Lichtgesteuerte Isomerisierung gebräuchlicher spektroskopisch aktiver Moleküle; pH-Wert abhängige Schaltung eines potentiellen Gelator-Moleküls.

Durch den Einbau derartiger Moleküle kann der Sol-Gel-Übergang unmittelbar durch Licht geschaltet werden. Das Isomer, welches unter Lichteinfluss entsteht, weist meist ein geringeres Gelierungsvermögen auf, wodurch das Sol gebildet wird oder *vice versa*. Eine weitere Möglichkeit eine Sol-Gel-Schaltung zu erzeugen, besteht im

Einbau saurer oder basischer Gruppen in die Gelatormoleküle. Dadurch wird oftmals eine reversible pH-Schaltbarkeit erreicht (Abbildung 26). Gelatormoleküle mit Rezeptor-Einheiten fungieren als molekulare Sensoren und können den supra-molekularen Aufbau der Gele beeinflussen bzw. ändern. Eine effektive Verknüpfung der Erkennung der Moleküle und der Selbstorganisation setzt voraus, dass die Rezeptoreinheit eine aktive Komponente im Selbstorganisationsprozess darstellt. Eine weitere Art von schaltbaren Gelen ergibt sich aus Gelatoren mit Metall-koordinationsstellen. Üblicherweise werden derartige Gele durch Redox-Vorgänge oder durch Änderung der Koordinierung des Metallzentrums geschaltet (Abbildung 27).<sup>[103-105]</sup>



**Abbildung 27:** Schematische Darstellung der Bildung eines supramolekularen Gels durch Kombination von Lanthanoiden und Übergangsmetallen.

## 4 Aufgabenstellung

Das primäre Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer Arten supramolekularer Polymere. Diese sollen eine orthogonale Schaltbarkeit aufweisen und zwei-dimensionale (2D) bzw. dreidimensionale (3D) stabile Architekturen ausbilden. Der Grundgedanke liegt in der Weiterentwicklung des von *Schmuck et al.* entwickelten selbstkomplementären Monomers **A** <sup>[106]</sup> zu einem heteroditopischen Monomer **B**, das orthogonale nicht-kovalente Bindungsstellen aufweist (Abbildung 28). <sup>[107]</sup>

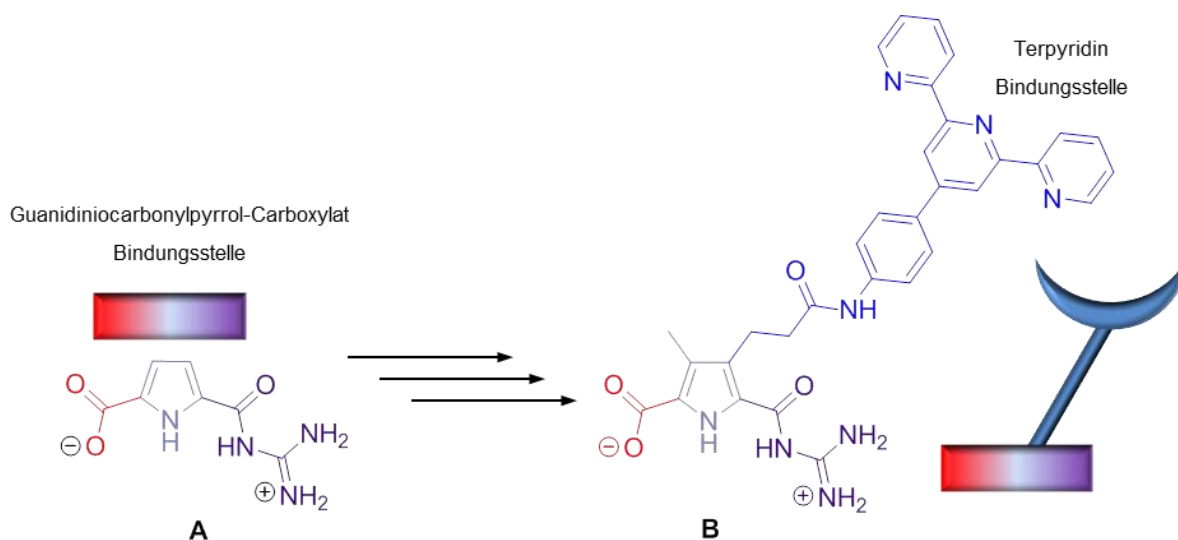


Abbildung 28: Das von *Schmuck et al.* entwickelte, orthogonal schaltbare Molekül.

Das entwickelte Terpyridin-Derivat **B** bildet ausschließlich 2D-Architekturen aus linearen Polymersträngen. Um von 2D-Architekturen zu 3D-Architekturen überzugehen, sollte die Terpyridin basierende Bindungsstelle gegen Bipyridin, Catechol oder 8-Hydroxychinolin ausgetauscht werden (Abbildung 29). In dieser Arbeit werden die Liganden Catechol, 8-Hydroxychinolin und Bipyridin verwendet (Abbildung 29). Diese Metall-Ligand Bindungsstellen bilden mit vielen Metallen 3:1-Komplexe und sollten dementsprechend in Kombination mit der zwitterionischen Bindungsstelle ebenfalls 3:1-Komplexe ausbilden. <sup>[108-110]</sup>

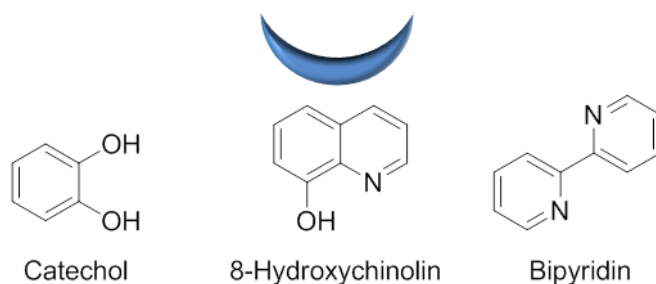


Abbildung 29: Übersicht der eingesetzten Metall-Ligand Bindungsstellen.

Ausgangspunkt, für die in dieser Arbeit synthetisierten Monomere, bildet das selbstkomplementäre Zwitterion **A**, welches im pH-Bereich zwischen 5 und 8 spontan Dimere ausbildet. Diese werden durch Ionenpaarung und zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Im sauren pH-Bereich ( $\text{pH} < 5$ ) liegt das Molekül in protonierter, im basischen ( $\text{pH} > 8$ ) in deprotonierter Form vor. Beide Formen (protoniert und deprotoniert) sind Monomere, die nicht mit sich selbst aggregieren (Abbildung 30).

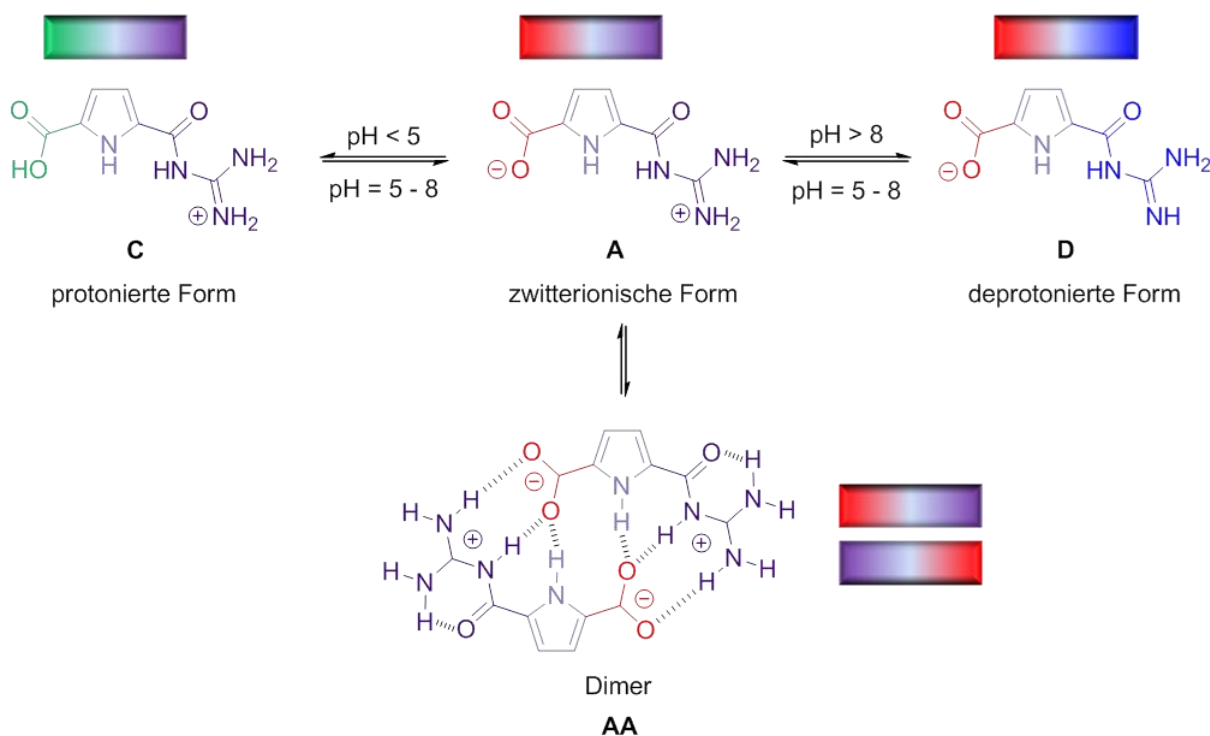


Abbildung 30: pH-Wert abhängige Schaltung zwischen verschiedenen Zustandsformen des selbstkomplementären Zwitterions **A**.



Die Dimere, die vom Zwitterion **A** in polaren Lösemitteln, wie DMSO, gebildet werden, weisen eine sehr hohe Stabilität ( $K_{\text{dim}} > 10^9 \text{ M}^{-1}$ ) auf, sodass im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum keine dissoziierten Monomere **A** beobachtet werden können. Die hohe Stabilität des Dimers basiert auf sechs intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und Wechselwirkungen. Noch bemerkenswerter ist die Tatsache, dass sogar in Wasser stabile Dimere mit einer Dimerisierungskonstante von  $K_{\text{dim}} = 170 \text{ M}^{-1}$  gebildet werden. <sup>[111-114]</sup> Wie bereits erwähnt, soll die zweite Bindungsstelle auf Metall-Ligand-Wechselwirkungen basieren, dabei wird vor allem die 3:1-Stöchiometrie berücksichtigt, da diese drei dimensionale Strukturen ausbildet. Sowie die zwitterionische Komponente mittels pH-Wert geschaltet werden kann, wird die Metall-Bindungsstelle durch konkurrierende Chelatbildner oder durch Variieren der Temperatur geschaltet. <sup>[115, 116]</sup> Abbildung 31 zeigt die schematische Schaltung der Metall-Ligand-Bindungsstelle mit einem Metallion bzw. einem Chelatliganden.

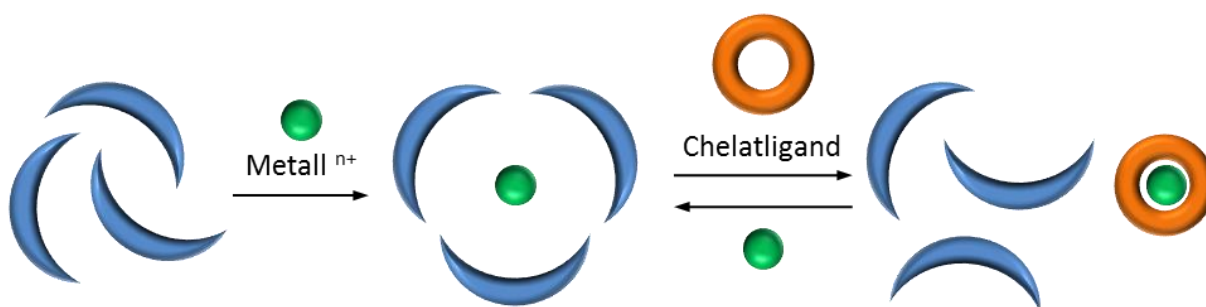


Abbildung 31: Schematische Darstellung einer Metallkomplexierung und Dekomplexierung mittels Chelatliganden.

Durch Verknüpfung beider Bindungsmotive mittels Linker, lassen sich die bifunktionellen Zielmonomere erhalten. Diese lassen sich sowohl durch den pH-Wert dimerisieren (pH = 5-8), können aber auch durch Zugabe eines Metalls eine Koordinationsverbindung eingehen. Im Falle, dass beide Stimuli (pH und Metall) simultan vorhanden sind, sollte es zur Ausbildung von 2D- bzw. 3D-Metallo-supramolekularen Polymeren kommen. Diese Polymere sollten, wie die separaten Bindungsmotive, ihr reversibles Aggregationsverhalten sowie ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften beibehalten. Abbildung 32 stellt schematisch die kombinierten Bindungsmotive und die orthogonalen Schaltungsmöglichkeiten dar.

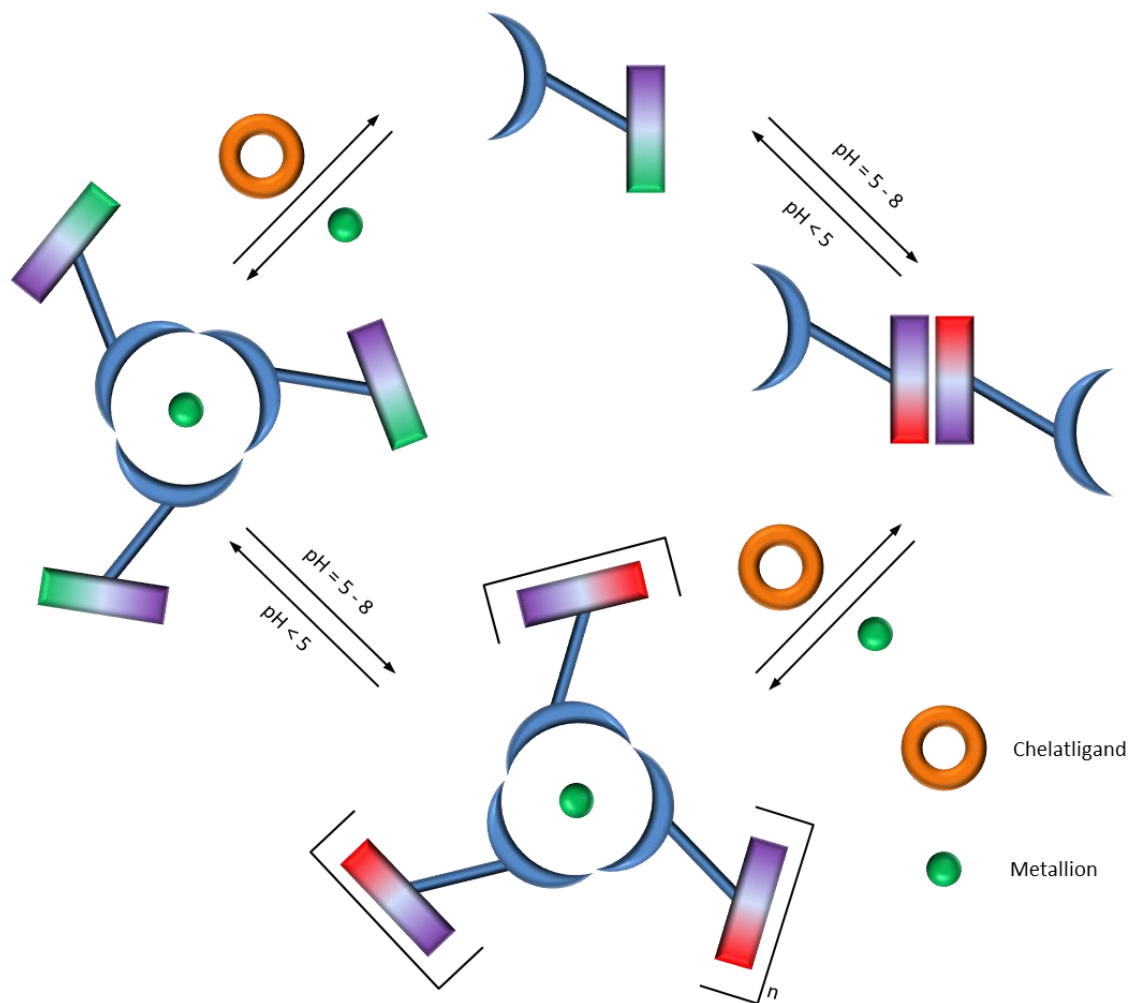


Abbildung 32: Schematische Darstellung der verschiedenen Schaltungsmöglichkeiten der heteroditopischen Monomere.

Die folgenden Seiten stellen die synthetisierten Moleküle dar und diskutieren die experimentellen Ergebnisse ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften mittels verschiedener Methoden.

---

## 4.1 Neue 3D-Metallo-supramolekulare Polymer Gele auf Basis von Catecholen

Zu der Verbindungsklasse der Catechole sollten zwei Monomere **1** und **2** hergestellt werden, die potentiell in der Lage sind, 3D-Netzwerke in Kombination mit Metallionen auszubilden. Abbildung 33 zeigt den zu synthetisierenden Catechol-Ester **1** und das Catechol-Amid **2**.

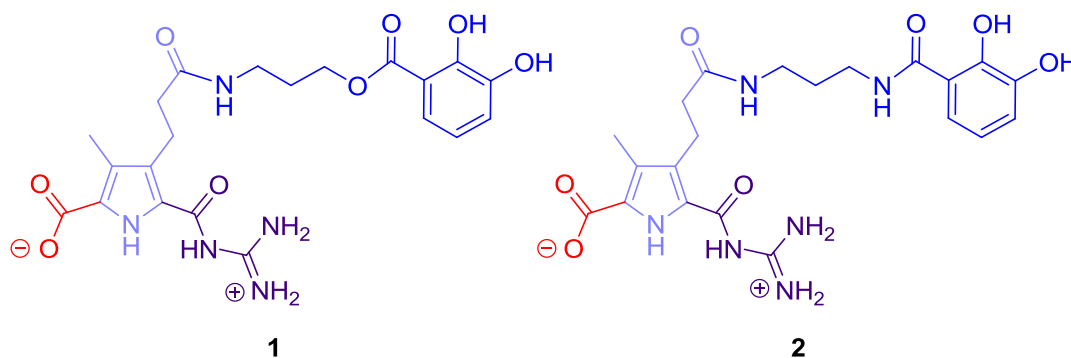


Abbildung 33: Zu synthetisierendes Monomer **1** (Catechol-Ester) und Monomer **2** (Catechol-Amid).

Diese literaturbekannten Liganden eignen sich hervorragend für die Komplexierung von Halbmetallen, Metallen und Übergangsmetallen wie Titan(IV), Eisen(III), Gallium(III), Aluminium(III) und Bor(III). In vielen Fällen kann dabei die Stöchiometrie von 3:1 (Ligand: Metall) realisiert werden.

## 4.2 Neue 3D-Metallo-supramolekulare Polymer Gele auf Basis von Chinolinen

In der Verbindungsklasse der Chinoline sollten zwei regioisomere Monomere, Chinolin-Derivat **3** sowie das entsprechende Regioisomer **4** synthetisiert werden (Abbildung 34). Nach dessen Synthese sollten die Eigenschaften beider Regioisomere verglichen werden.

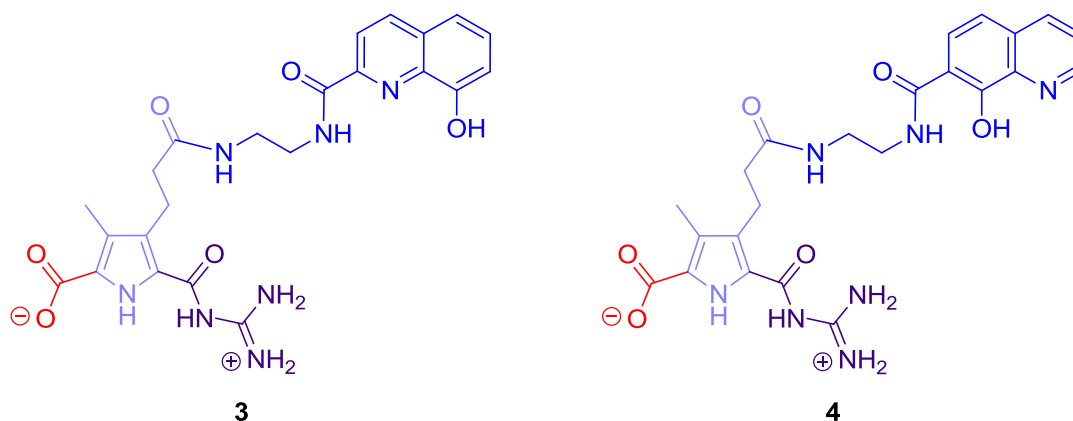


Abbildung 34: Zu Synthetisierendes Monomer 3 und dessen Regioisomer 4.

### 4.3 Neue potentielle 3D Metallo-supramolekulare Polymere/Gele auf Basis von Bipyridinen

In der Verbindungsklasse der Bipyridine sollten zwei Monomere synthetisiert werden. Monomer **5** wurde mit einem Zwitterion funktionalisiert und bildet bei einem pH-Wert zwischen 5 und 8 ein Dimer aus, wohingegen Monomer **6** mit zwei Zwitterionen funktionalisiert werden sollte. Daraus kann geschlossen werden, dass dieses bei einem pH-Wert zwischen 5 und 8 bereits zu einem linearen Polymer, entlang der Zwitterionen, polymerisiert. Ferner wird durch Zugabe von Metallionen eine Vernetzung erreicht, sodass sich ein entsprechendes 3D-Netzwerk ausbildet sollte.

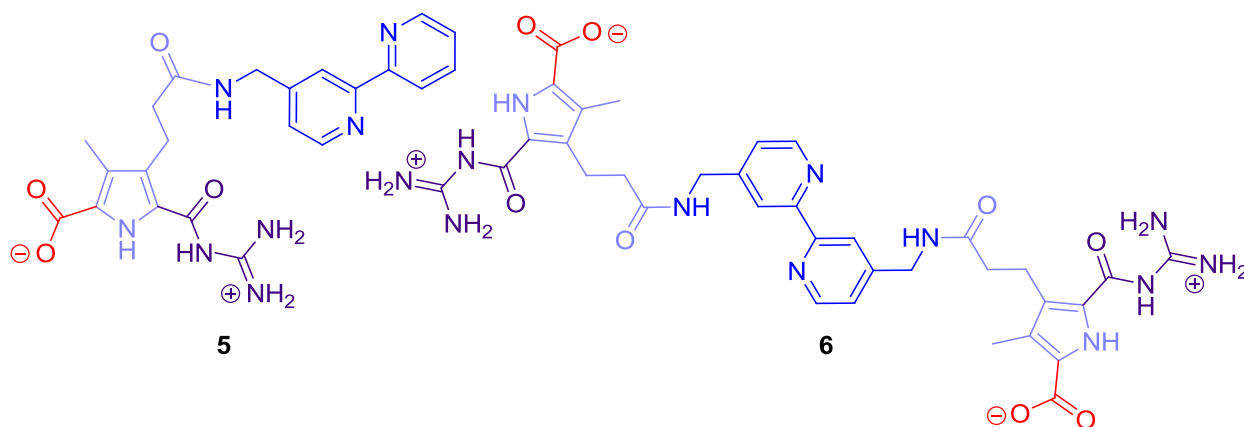


Abbildung 35: Zu synthetisierendes Bipyridin-Derivat 5 und entsprechendes zweiarmiges Monomer 6.

## 5 Durchführung Diskussion

In diesem Kapitel wird zunächst die Synthese von neuen, orthogonal schaltbaren Monomeren beschrieben. Dazu wird das von *Schmuck et al.* <sup>[106]</sup> entwickelte Bindungsmotiv (Guanidiniocarbonylpyrrolcarboxylat) mit den von *Albrecht et al.* zur Verfügung gestellten Metall-Liganden bzw. mit selbst entwickelten Metall-Liganden kombiniert. Nach erfolgreicher Synthese werden die aus den Liganden und Metallionen resultierenden Materialien auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht.

### 5.1 Darstellung des Pyrrol-Carbonsäure-Derivats

In diesem Abschnitt der Arbeit wird zunächst die Synthese des von *Schmuck et al.* entwickelten Guanidiniocarbonylpyrrolcarboxylat kurz beschrieben (

Abbildung 36).

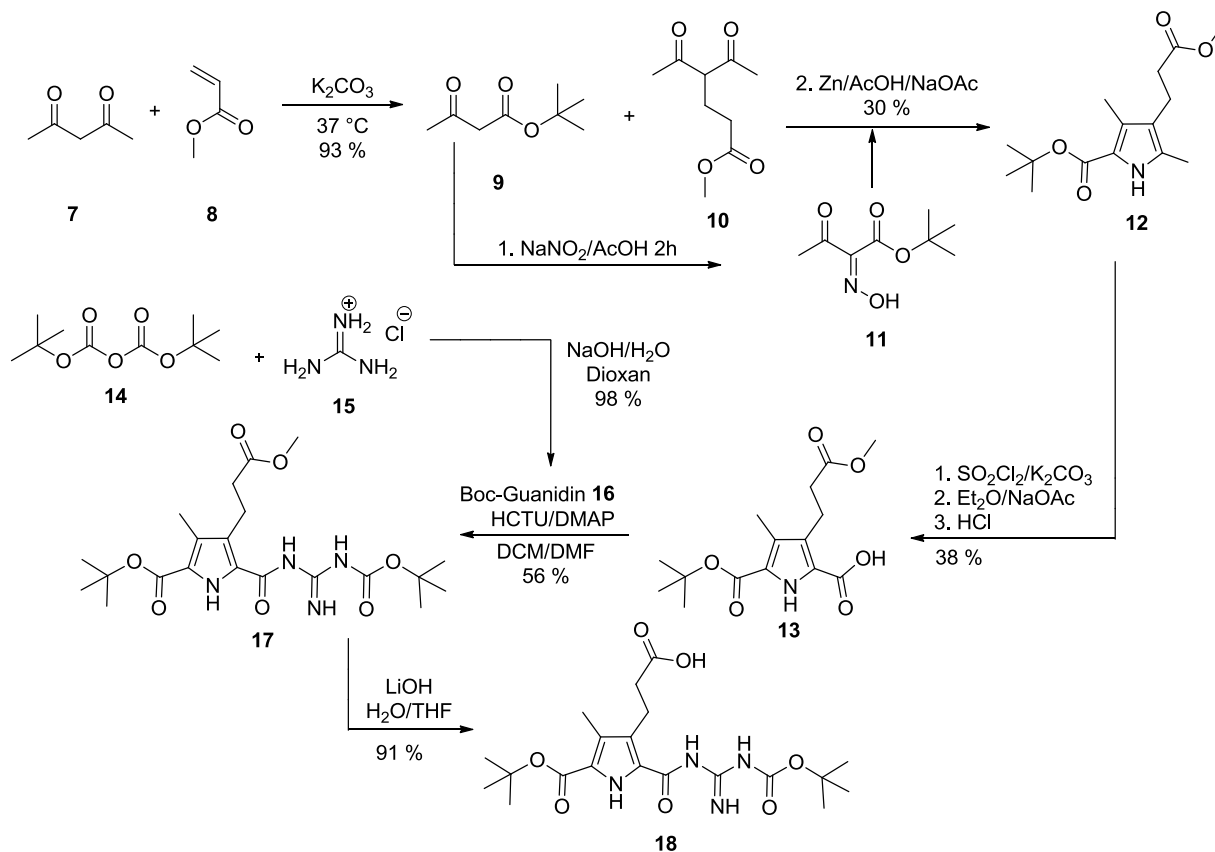


Abbildung 36: Syntheschema des Pyrrol-Carbonsäure Derivats 18.

---

Zunächst wird über eine *Michael*-Addition Acetylaceton **7** mit Acrylsäuremethylester **8** verbunden. Dazu werden beide Komponenten bei 37 °C mit Kaliumcarbonat als Base zur Reaktion gebracht und für 24 Stunden gerührt. Nach Filtration und Destillation wurde das Produkt **10** mit einer Ausbeute von 93 %, was der Literatúrausbeute entspricht, erhalten. <sup>[117]</sup> Im nächsten Reaktionsschritt wurde zunächst Oxim **11** hergestellt, was über eine eisgekühlte Reaktion von **9** mit NaNO<sub>2</sub>(aq) in Wasser realisiert wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Oxim-Lösung zu einer Suspension aus Zink, Natriumacetat, Essigsäure und **10** getropft. Dabei entsteht *in situ* das entsprechende Amin, welches im Sinne einer *Knorr*-Pyrrolsynthese weiter zum Produkt **12** reagiert. Dabei wurde, eine der Literatur entsprechenden Ausbeute von 30 % erreicht. <sup>[117]</sup> Bei der folgenden Reaktion handelt es sich um eine selektive Oxidation der Methylgruppe in Position 5 am Pyrrol. Das vorher getrocknete Pyrrol **12** und Kaliumcarbonat wurden zu Diethylether<sub>(abs.)</sub> gegeben und im Aceton-Trockeneis-Bad gekühlt. Durch langsame Zugabe von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde eine selektive und vollständige Chlorierung der Methyl-Gruppe erreicht. Im Anschluss wird die Reaktionslösung von dem überschüssigen SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> befreit und mit einem Gemisch aus Dioxan/Wasser hydrolysiert. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt **13** mit einer Ausbeute von 38 % isoliert werden. <sup>[117]</sup> Vor dem nächsten Reaktionsschritt wird Boc-Guanidin **16** hergestellt. Dazu werden Natriumhydroxid und Guanidiniumhydrochlorid **15** in Wasser gelöst, Di-*tert*-butyldicarbonat **14** in Dioxan zu getropft und über Nacht gerührt. Nach Aufarbeitung konnte Boc-Guanidin **16** mit einer Literatúrausbeute von 98 % isoliert werden. <sup>[118]</sup> Danach wurde Pyrrol **13** in DCM<sub>abs</sub>/DMF<sub>abs</sub> gelöst und mit Boc-Guanidin **16** über Nacht mittels HCTU und DMAP bei Raumtemperatur gekoppelt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **17** mit einer Ausbeute von 56 % erhalten werden. <sup>[119]</sup> Der letzte Syntheseschritt war eine selektive Entschützung des Methylesters durch LiOH bei 40 °C. Nach Aufarbeitung konnte das gewünschte Pyrrol **18** mit der Literaturausbeute von 91 % erreicht werden. <sup>[120]</sup>

## 5.2 Darstellung der Linker 20, 22, 24

Die Synthese der Linker für die Verknüpfung der Pyrrol-Derivate mit den Metall-Liganden erfolgt nach einer allgemeinen Synthese (Abbildung 37).

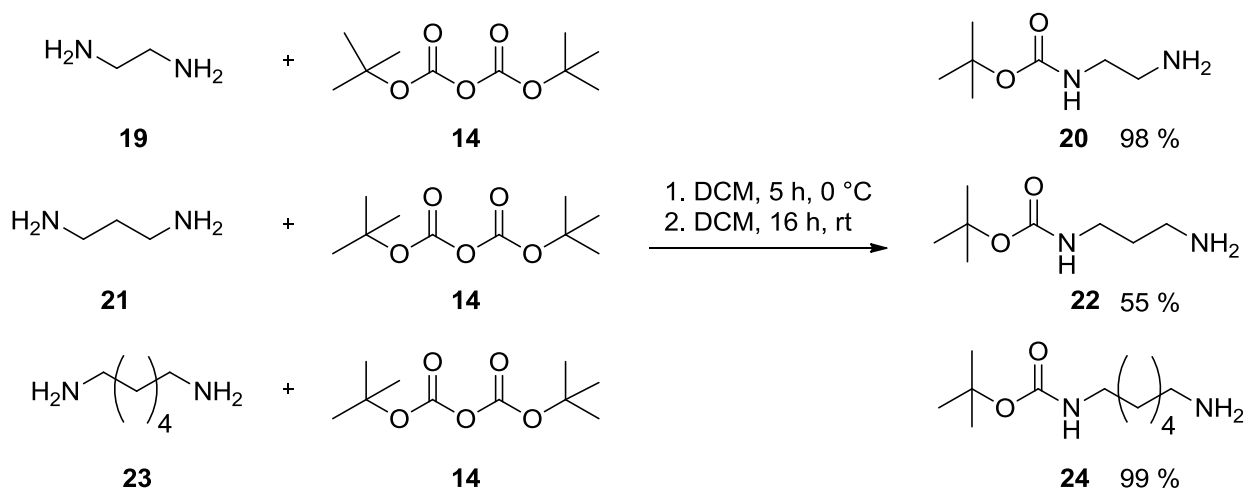


Abbildung 37: Synthese der verschiedenen Linker zur Verknüpfung des Pyrrol-Carbonsäure-Derivats mit der Metallbindungsstelle.

Eine Lösung von Di-*tert*-butyldicarbonat **14** wird dem entsprechenden Diamin in DCM zu getropft. Nach einfacher Aufarbeitung konnten die Boc geschützten Diamine als farblose Öle erhalten werden. Dabei betrug die Ausbeute an **20** 98 %, **22** 55 % und **24** 99 %. Der zusätzlich eingesetzte 3-(Boc-amino)-1-propanol (Linker **25**) wurde über *Sigma Aldrich* bezogen.

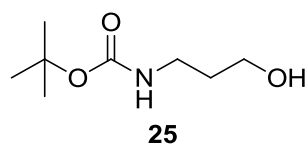


Abbildung 38: 3-(Boc-amino)-1-propanol Linker 25.

## 5.3 Verzweigte Metallo-supramolekulare Polymere auf Basis von Catechol-Derivaten

### 5.3.1 Darstellung der Vorstufe 1

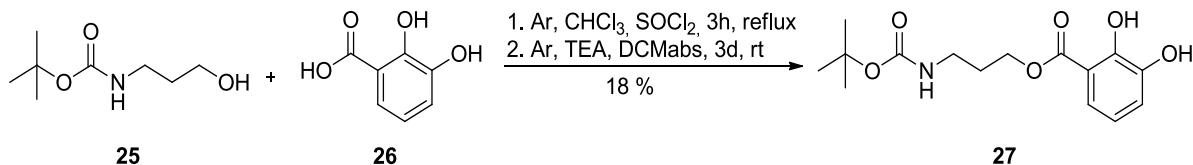


Abbildung 39: Darstellung des Catechol-Carbonsäure-Derivats **27** über eine chloraktivierte Carbonsäure.

Die Catechol-Carbonsäure **26** wurde in wenig abs. Chloroform suspendiert, entgast, mit Thionylchlorid versetzt und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde das überschüssige Thionylchlorid entfernt, der Rückstand in DCM<sub>abs</sub> aufgenommen, mit TEA und dem Boc geschützten Aminoalkohol **25** bei 0°C versetzt. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen (Raumtemperatur) wurde aufgearbeitet, säulenchromatographisch gereinigt und das Produkt **27** mit einer Ausbeute von 15 % erhalten.

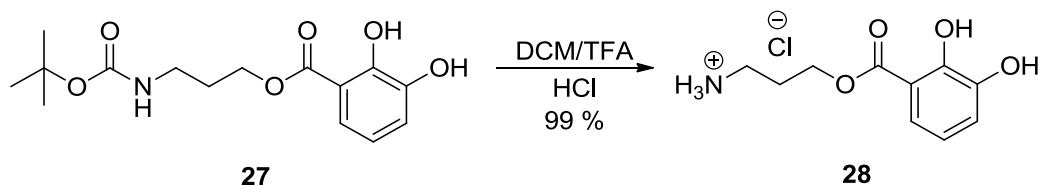


Abbildung 40: Boc-Entschützung von **27**.

Die zuvor hergestellte Verbindung **27** wurde in einer Mischung aus DCM und TFA gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin konnte das DCM bzw. überschüssige TFA im Vakuum entfernt werden. Der dabei entstandene Rückstand wurde in einer Lösung aus Methanol und 0.1 M Salzsäure (1:1) aufgenommen und lyophilisiert. Das entsprechende Hydrochlorid **28** konnte mit einer Ausbeute von 99 % erhalten werden.



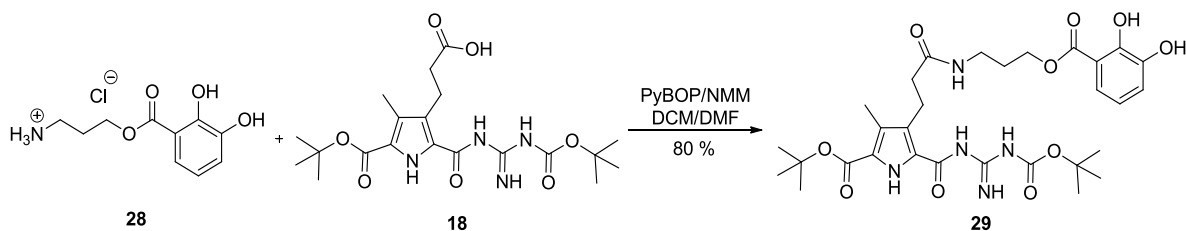


Abbildung 41: Amid-Kupplung des Pyrrol-Carbonsäure-Derivats **18** mit Hydrochlorid **28**.

Der vorletzte Schritt in der Herstellung der Vorstufe **1** besteht in einer einfachen Amid-Kupplung von Hydrochlorid **28** mit Pyrrol **18**. Dazu wurden die beiden Edukte, die Reagenzien PyBOP und NMM in DCM/DMF (1:1) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (MPLC, RP18 Material) konnte das Produkt **29** mit einer Ausbeute von 80 % und einer Reinheit von > 90% (HPLC) erhalten werden.

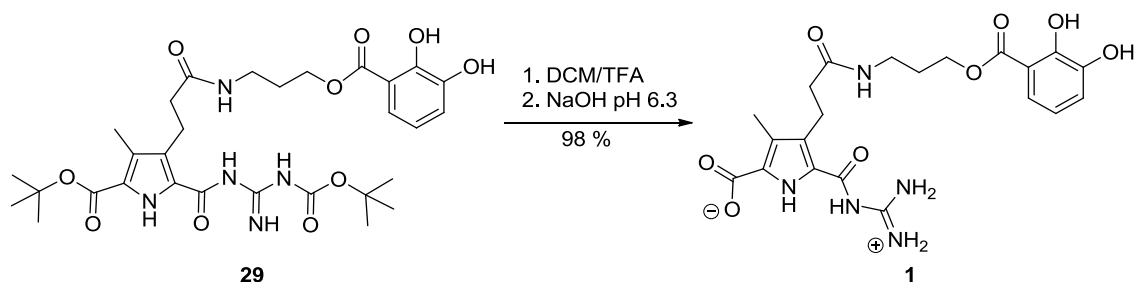


Abbildung 42: Synthese der zwitterionischen Vorstufe **1**.

Der letzte Syntheseschritt stellt die Entschützung mit TFA dar. Dazu wird das Edukt **29** in DCM und TFA gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Darauf folgend wird die überschüssige TFA und das DCM unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in einem Gemisch aus Methanol und Wasser aufgenommen und der pH-Wert mittels Natriumhydroxid-Lösung auf pH 6.3 eingestellt. Dabei bildet sich als assoziiertes Dimer das entsprechende Zwitterion **1** und kann abfiltriert werden, die Ausbeute betrug 98 %.

### 5.3.2 Darstellung der Vorstufe 2

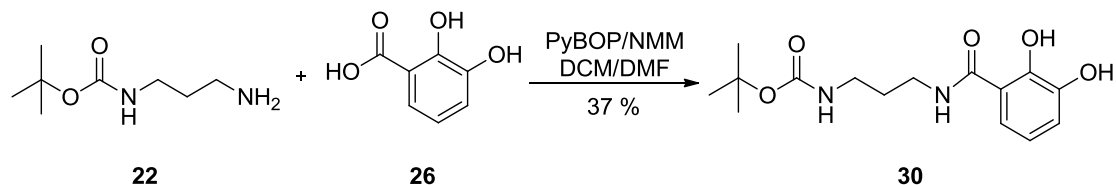


Abbildung 43: Amid-Kupplung des Boc geschützten Diamins **22** mit der Catechol-Carbonsäure **18**.

Dieser Syntheseschritt besteht aus einer Amid-Kopplung mittels PyBOP. Dazu wird die Carbonsäure **26**, die Base und PyBOP in DCM/DMF gelöst und für zehn Minuten gerührt, um den Aktivester zu bilden. Danach wird das geschützte Amin **22** zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels Säulenchromatographie konnte das Produkt **30** mit einer Ausbeute von 37% erhalten werden.

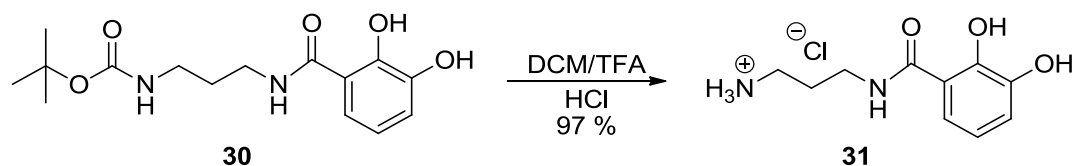


Abbildung 44: Boc-Entschützung des Produktes **30**.

Das Molekül **30** wird in einer Mischung aus DCM/TFA gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des DCMs und der überschüssigen TFA wurde der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und mit 0.1 M HCl-Lösung lyophilisiert. Die Ausbeute der Reaktion betrug 97 %.

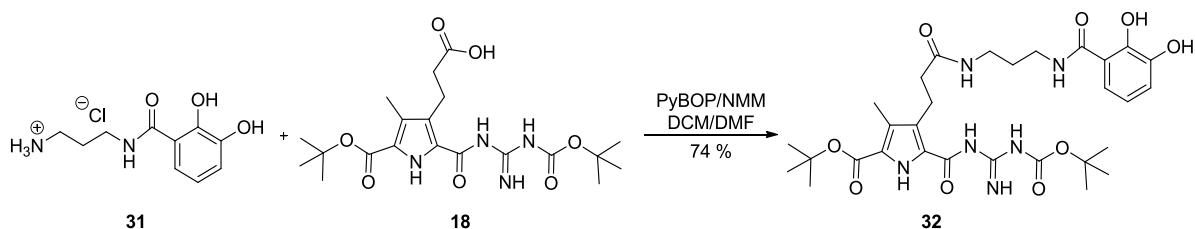


Abbildung 45: Amid-Kupplung des Catecholhydrochlorids **31** mit dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivats **18**.

In diesem Schritt wird über das Kopplungsreagenz PyBOP das Catecholhydrchlorid **31** mit dem Pyrrol **18** verbunden. Dazu werden alle Reaktionspartner und Reagenzien in DCM/DMF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (MPLC, RP18) konnte das Produkt **32** (HPLC Reinheit > 90%) mit einer Ausbeute von 74 % erhalten werden.

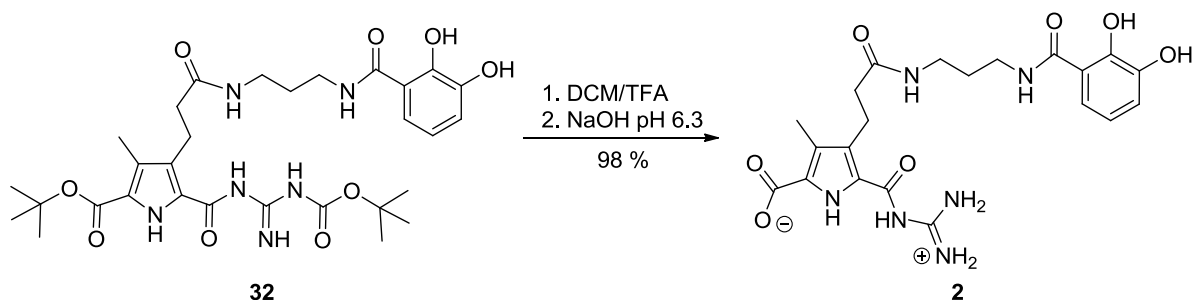


Abbildung 46: Synthese der Zwitterionischen Vorstufe 2.

Der letzte Syntheseschritt ist eine Entschützung mit TFA in DCM bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Reaktion (über Nacht) wurde das DCM bzw. die TFA am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in einem Methanol/Wasser-Gemisch aufgenommen und mit einer 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung auf pH 6.3 eingestellt. Das entstandene Zwitterion **2** wurde abfiltriert. Die Ausbeute entsprach 98 %.

Anmerkend dazu ist darauf zu achten, dass das Einstellen des pH-Wertes unter Ausschluss von Chloridionen (keine HCl) vorgenommen werden muss, da diese einen negativen Einfluss auf die Komplexbildung haben, insbesondere bei der Komplexbildung von Gallium (III)-Ionen. Darauf wird in Kapitel 5.3.4.1.1. näher eingegangen.

### 5.3.3 Vergleich der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Metall-Komplexe mit 1 und 2 als Liganden

Für diese Arbeit wurden die verwendeten Metallsalze anhand ihres Zentralatoms ausgewählt. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Zentralatom eine Koordinationszahl von mindestens 6 aufweist, um in Verbindung mit zweizähligen Liganden 3:1-Komplexe zu erhalten (Abbildung 47). Aufgrund der guten Löslichkeit in organischen Lösemitteln eignen sich die entsprechenden Acetylacetonate ( $\text{TiO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) am besten.

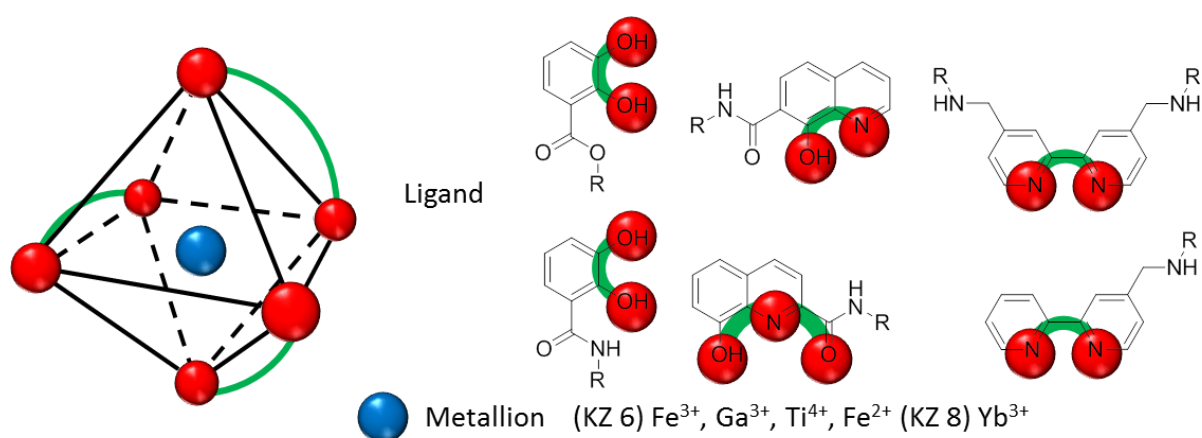


Abbildung 47: Oktaedrische Koordination eines Zentralatoms (Metallion, blau), koordiniert von drei Liganden die alle sechs Koordinationsstellen besetzen (rot).

Um eine vollständige Komplexbildung zu gewährleisten, müssen die OH-Gruppen der jeweiligen Liganden durch eine geeignete Base deprotoniert werden. Die Base muss stark genug sein, um die OH-Gruppen zu deprotonieren, darf jedoch keinen Einfluss auf das Zwitterion nehmen. Deswegen wurden in dieser Arbeit ausschließlich Alkalimetallcarbonate verwendet. Das, in Lösung entstehende Carbonat-Anion ist eine schwache Base, welche in der Lage ist, phenolische OH-Gruppen zu deprotonieren ohne die Ausbildung des Zwitterions zu stören.

### 5.3.3.1 Stöchiometrische Bestimmung der Metall-Komplexe zu Catechol 1 und 2

Die hier verwendeten Metallionen  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  sind literaturbekannt und können mit dem Bindungsmotiv (Catechol) 3:1-Komplexe bilden. Dennoch soll auf einige Methoden zur stöchiometrischen Bestimmung kurz eingegangen werden. Abbildung 48 zeigt die beiden zweizähligen zwitterionischen Vorstufen **1** und **2**.

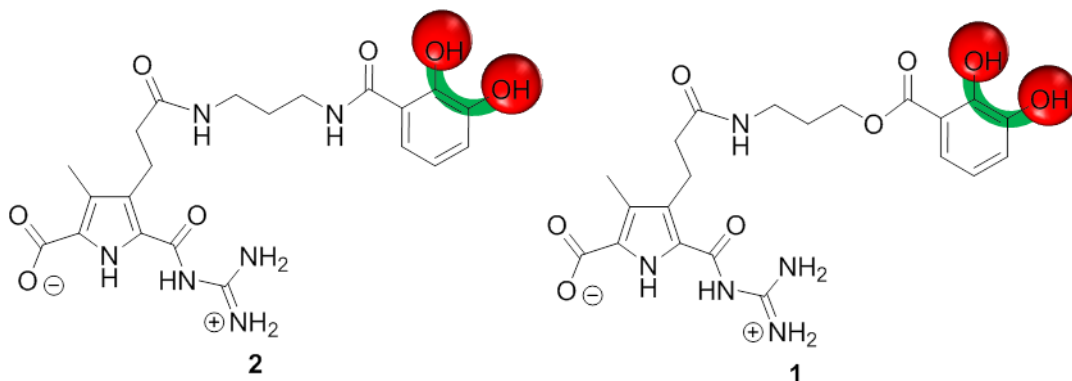


Abbildung 48: Zweizählige zwitterionische Vorstufen **1** und **2**.

#### Allgemeine Durchführung zur Komplexierung der Liganden (**1** und **2**)

Vorbereitend zu der eigentlichen Komplexierungsreaktion wurde der Ligand in geschützter oder zwitterionischer Form, das Metallsalz und die Base in separate MS-Vials eingewogen. Das Metallsalz wurde in DMF und die Base ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) in Wasser gelöst. Es ist sinnvoll eine halbgesättigte Lösung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zu verwenden, um die eingetragene Wassermenge möglichst klein zu halten.

Abweichend dazu hat es sich bewährt, bei hohen Konzentrationen die entsprechende Menge an Base als Feststoff zuzugeben. Im Folgenden wurde der Ligand mit wenig DMF angelöst, die Base und das Metallsalz (Lösung) zugegeben und mit DMF auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Bei hohen Konzentrationen  $>50$  mM wird das Gemisch mehrere Stunden im Wasserbad bei  $60^\circ\text{C}$  mit Ultraschall behandelt, um eine homogene Lösung zu erhalten.

---

## Stöchiometriebestimmung der Metall-Komplexe mittels NMR Titration

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, engl. *nuclear magnetic resonance*) ist eine spektroskopische Methode die es ermöglicht, mittels einzelner Messung, die Struktur von einfach bis sehr komplexen Molekülen aufzuklären. Zudem kann durch dieses Verfahren die Konzentration bzw. die Komplex-Stöchiometrie bestimmt werden. Eine direkte Bestimmung ist in der Regel leicht durchführbar, da die sich bildenden Komplexe oft signifikante Verschiebungen der NMR Signale im Vergleich zu den unkomplexierten Liganden aufweisen. Eine vollständig abgelaufene Komplexierung wurde überprüft, indem keine weitere Signaländerung beobachtet werden konnte, obwohl die Zugabe weiterer Äquivalente der entsprechenden Metalle erfolgte. Da es sich bei Komplexierungen um Gleichgewichtsreaktionen handelt wird in der Regel ein leichter Überschuss an Metallion benötigt. Abbildung 49 zeigt die NMR Titration von **2** mit Gallium(III) in DMSO- $d^6$  mit  $K_2CO_3$  als Base. Beginnend mit dem zwitterionischen protonierten Liganden **2** (ohne  $K_2CO_3$ , blau) ist zu erkennen, dass das charakteristische NH-Signal des Zwitterions bei 14.63 ppm und die Signale der beiden phenolischen OH-Gruppen bei 9.10 und 12.78 ppm liegen. Die beiden phenolischen OH-Signale verschwinden in Folge der Zugabe von 0.33 eq  $K_2CO_3$ , wodurch die Deprotonierung dieser Gruppen bestätigt wird. Des Weiteren wurde festgestellt, dass das charakteristische zwitterionische NH-Signal durch die Zugabe von  $K_2CO_3$  bestehen bleibt und somit keinen Einfluss auf das Zwitterion nimmt. Zudem werden auch die Aromaten-Signale des Catechols nicht weiter beeinflusst werden.

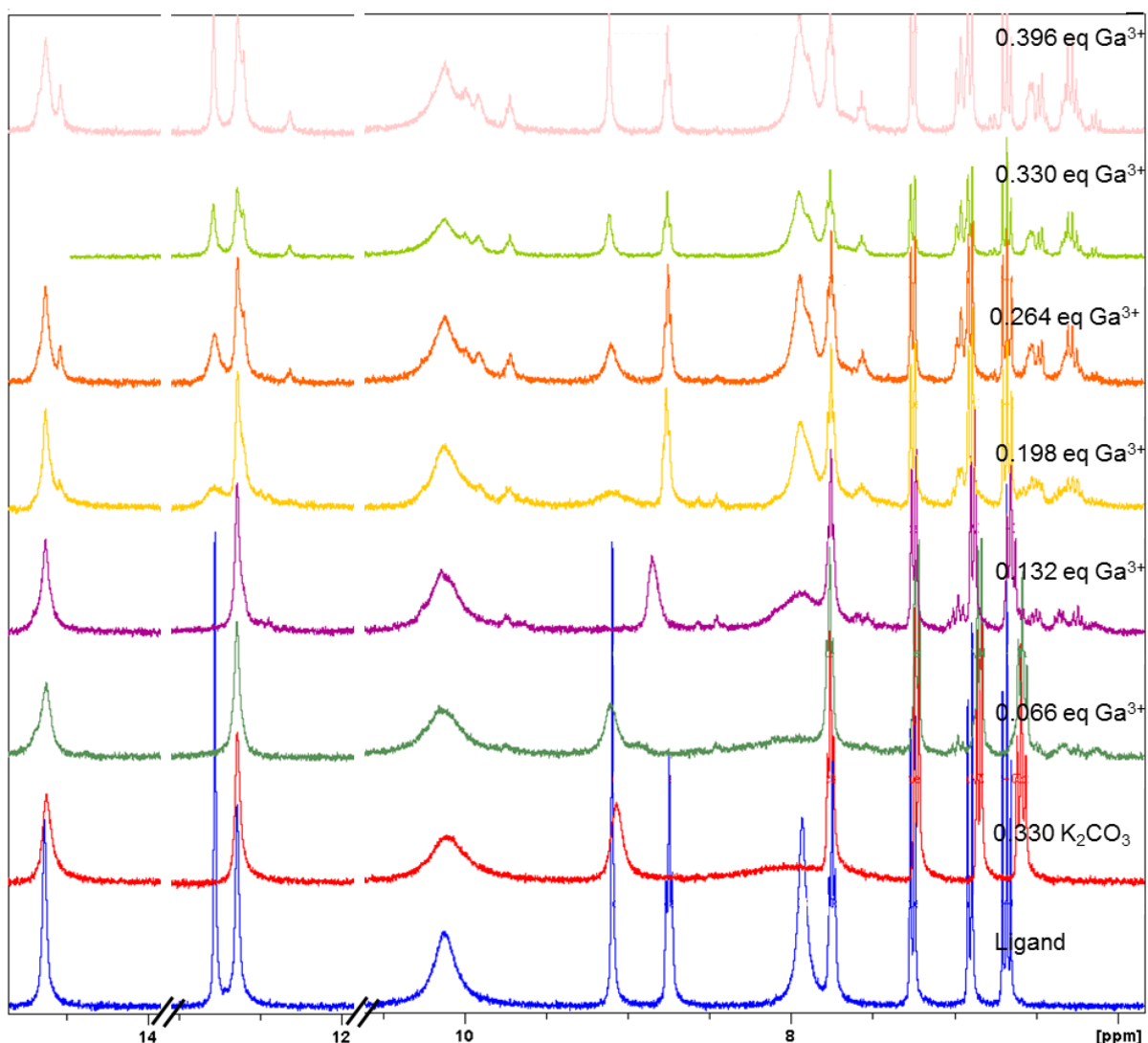


Abbildung 49: NMR Titration des Zwitterionischen Liganden 2 (10 mM) mit  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  bis zur Vollständigen Komplexierung

Nach Zugabe von 0.066 eq. Gallium(III)-Ionen (dunkelgrün) entstehen im aromatischen Bereich zwischen 6 – 8 ppm neue Signale, was auf eine beginnende Komplexierung hindeutet. Der entstehende doppelte Signalsatz lässt in Übereinstimmung mit der Literatur vermuten, dass sich zwei isomere Komplexe gebildet haben müssen. Dabei handelt es sich um einen *syn*-Komplex, bei dem die Liganden (Substituenten) alle in eine Richtung zeigen und um einen *anti*-Komplex, bei dem einer der drei Liganden in die entgegengesetzte Richtung zeigt (Abbildung 50).

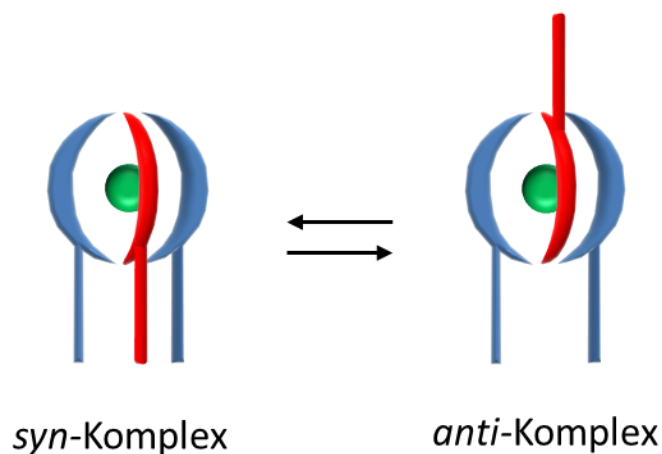


Abbildung 50: Schematische Darstellung einer *syn* und *anti* Konformation eines 3:1-Komplexes.

Dieses Verhalten lässt sich analog bei der NMR-Titration mit  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  beobachten. Hier ist bei 0.39 eq.  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  das freie Zwitterion **2** vollkommen komplexiert bzw. findet keine weitere Verschiebung der Wasserstoffsignale statt (Abbildung 51).

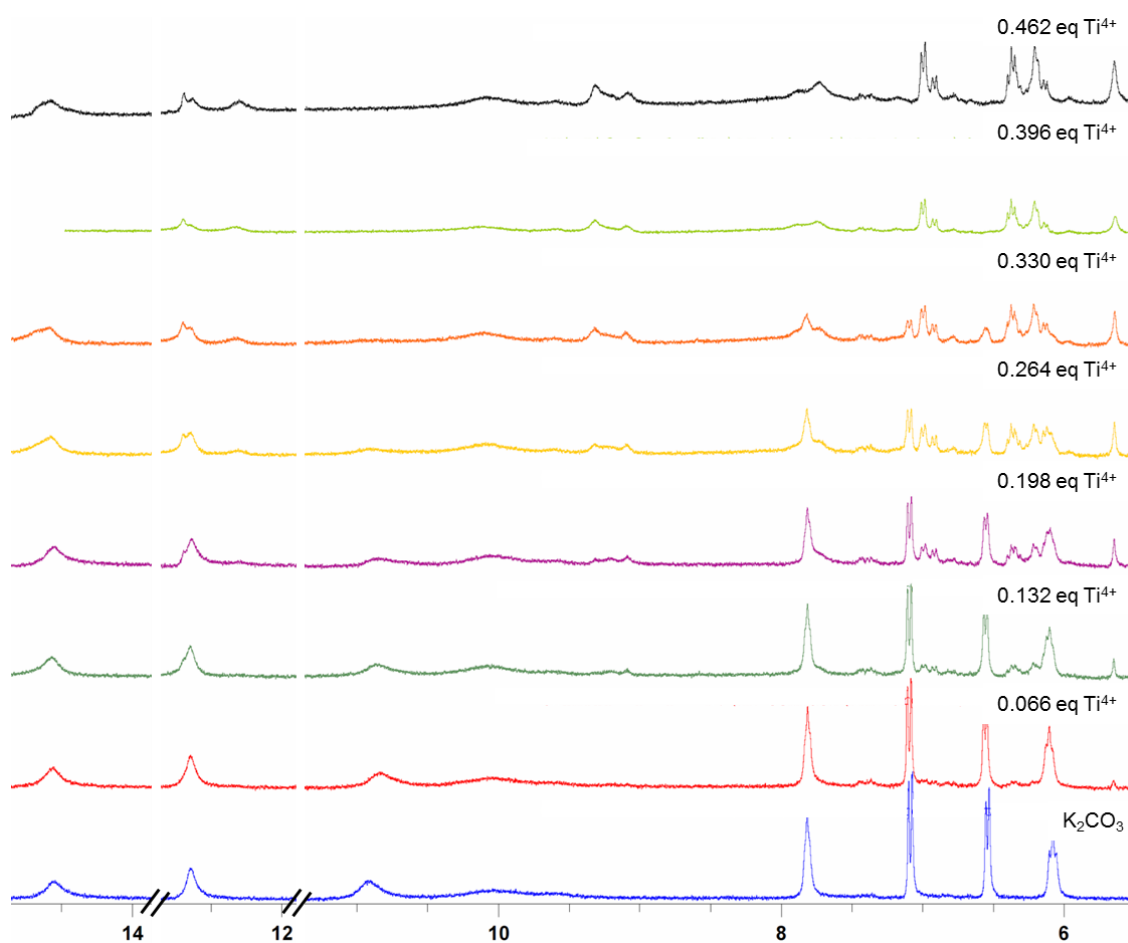


Abbildung 51: NMR-Titration des zwitterionischen Liganden **2** (10 mM) mit  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  bis zur vollständigen Komplexbildung.



## Stöchiometrie Bestimmung von Ga<sup>3+</sup> Komplex mittels Viskosimetrie Titration

Die bevorzugte Stöchiometrie lässt sich auch über eine viskosimetrische Titration bestimmen. Gemäß der Theorie sollte die relative Viskosität (Verhältnis Lösungsmittelviskosität zu Viskosität der Polymerlösung) unter Zunahme der Äquivalente an Ga<sup>3+</sup>-Ionen auf ein Maximum ansteigen, was bei den gegebenen Äquivalenten an Ga<sup>3+</sup>-Ionen die Stöchiometrie widerspiegelt. Die Viskosität sollte dementsprechend nach Zugabe weiterer Äquivalente wieder abfallen gemäß Abbildung 52.

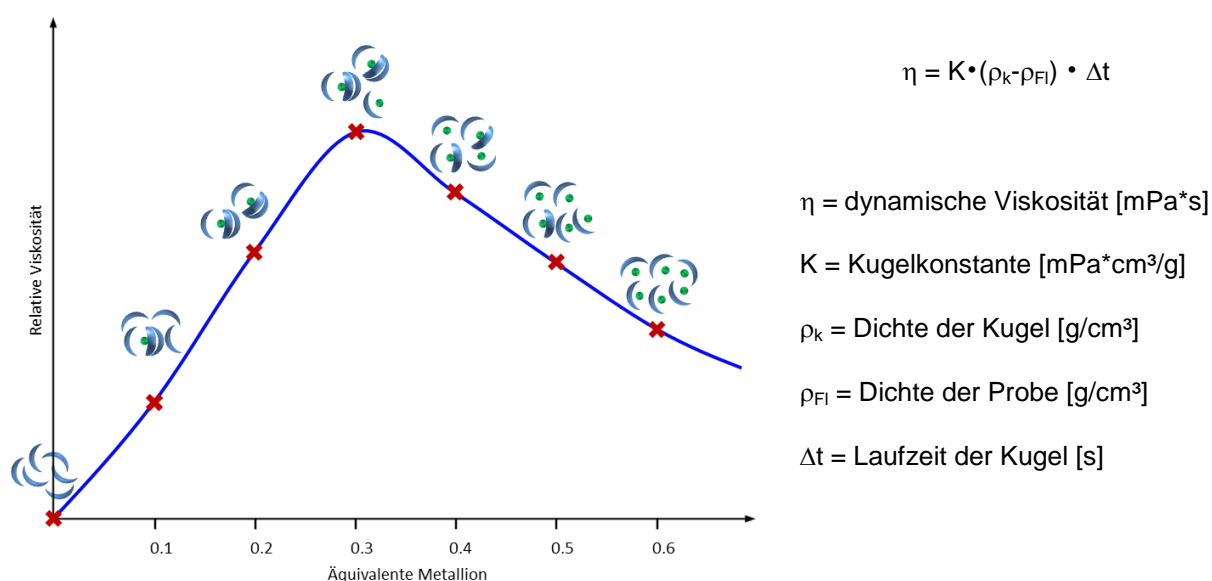


Abbildung 52: Schematischer Verlauf einer Viskositäts Titration.

Zur eigentlichen Titration wurde ein handelsübliches Kugelroll-Viskosimeter (Lovis 2000 M) der Firma *Anton Paar* verwendet. Das Kugelroll-Viskosimeter besitzt gegenüber einem Kapillar-Viskosimeter den Vorteil, dass hier mit sehr kleinen Probenvolumina (< 100 µL) bei einem großen Messbereich (0,3 mPa\*s bis 10,000 mPa\*s) und daraus resultierender Messgenauigkeit gemessen werden kann. Für ein Kugelfall-Viskosimeter nach Höppler gilt zur Berechnung der Viskosität eine empirisch ermittelte Gleichung (Abbildung 52). Abbildung 53 zeigt Diagramme der exemplarisch durchgeführten Viskositäts-Titration des Liganden **2**, wobei die Anzahl der Äquivalente an Ga<sup>3+</sup>-Ionen in zwei verschiedenen Konzentrationen (1,5 mM, 10 mM) gegen die relative Viskosität zum Lösungsmittel DMF aufgetragen wurde. Die Änderung der relativen Viskosität ist wegen der kleinen Konzentrationen ziemlich gering, jedoch sehr aussagekräftig auf Grund der hohen Geräteempfindlichkeit.

Beide Konzentrationen zeigen das Viskositätsmaximum bei 0.33 eq. Gallium(III), was auf die Bildung eines 3:1-Komplexes hindeutet.

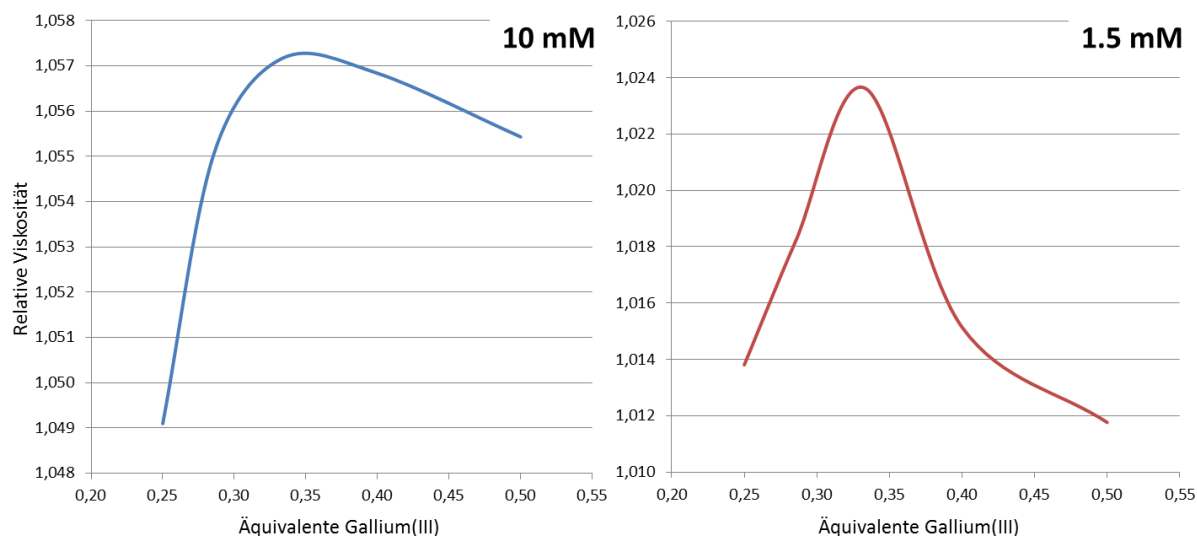


Abbildung 53: Viskositäts Titration des Liganden 2 mit Ga(acac)<sub>3</sub> bei 10 mM (links) und 1.5 mM (rechts).

### Stöchiometriebestimmung von Metall Komplexen mittels Elektronenspray-Ionisation Massenspektrometrie (ESI-MS)

Eine weitere Methode um die Stöchiometrie von Metallkomplexen in Lösung zu bestimmen, stellt die sogenannte Elektronenspray-Ionisation mit anschließender Detektion der geladenen Metallkomplexe dar. Im Allgemeinen ist die Elektronenspray-Ionisation eine ideale Ionisierungsmethode zur Analyse von Proteinen und Metallkomplexen, die mit den klassischen Ionisierungsmethoden wie Elektronenstoß-Ionisation und chemischer Ionisation (EI, CI) nicht unzersetzt im Vakuum verdampfen würden. Auf Grund dessen bildet ein leicht verdampfbare Lösungsmittel die Voraussetzung für eine erfolgreiche Messung. Die Probe muss in diesem Lösungsmittel leicht löslich sein und im Konzentrationsbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$  mol/L eine ausreichende Stabilität aufweisen. Zur eigentlichen Messung wurden die Metallkomplexe ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ) gemäß der allgemeinen Vorschrift angesetzt und auf Konzentrationen zwischen  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$  mol/L verdünnt. Dazu wurde abweichend nicht DMF sondern Methanol als Lösungsmittel gewählt, um eine bessere Verdampfbarkeit der Metallkomplexe zu erreichen. Abbildung 54 zeigt exemplarisch das Massenspektrum des geschützten Liganden **32** in seiner Boc-Geschützten Form mit Gallium(III) als Zentralatom.

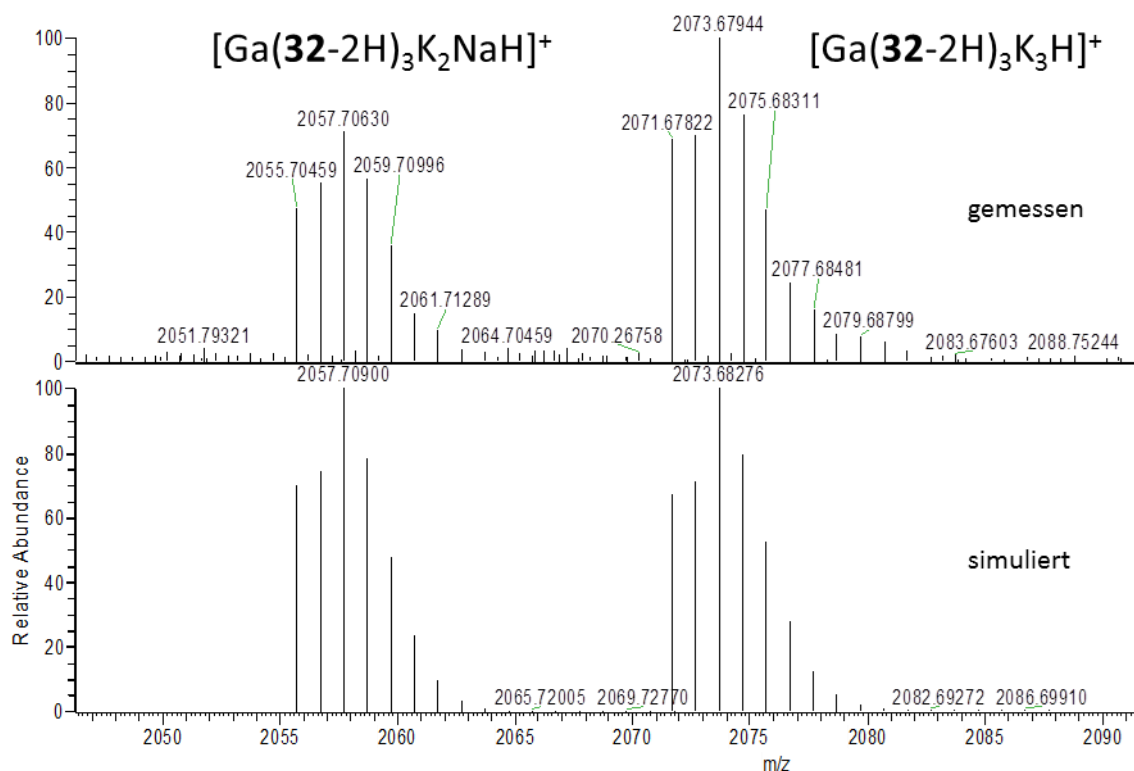


Abbildung 54: MS-Spektrum der entstehenden 3:1-Komplexe mit Kalium und Natriumionen zum Ladungsausgleich.

Erwartungsgemäß bilden sich 3:1-Komplex, die mittel ESI-MS gemessen werden können. Da der Ligand **32** durch das Kaliumcarbonat vollständig deprotoniert wird, liegt der Ligand als zweifach negativ geladenes Anion vor. Die Kombination von drei, zweifach negativ geladenen Liganden mit Gallium (III) als Zentralatom ergibt eine Komplexladung von -3. Diese wird durch die gelösten Alkalimetall-Ionen ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) ausgeglichen. Durch den Ladungsausgleich ergeben sich verschiedene Neutralkomplexe der Form  $[Ga(32-2H)_3K_2Na]$  und  $[Ga(32-2H)_3K_3]$ . Diese Neutralkomplexe werden durch die Anwesenheit von Protonen protoniert und im Folgenden als  $[Ga(32-2H)_3K_2NaH]^+$  und  $[Ga(32-2H)_3K_3H]^+$  im ESI-MS detektiert. Der obere Teil der Abbildung 54 zeigt das gemessene Isotopenmuster der Verbindungen  $[Ga(32-2H)_3K_2NaH]^+$  bzw.  $[Ga(32-2H)_3K_3H]^+$ . Das simulierte Spektrum ist in Abbildung 54 unten dargestellt. Aus dem Isotopenmuster lässt sich ablesen, dass die Lage der Peaks und die Intensitäten mit den berechneten Werten übereinstimmen. Analog zum gezeigten Gallium(III)-Komplex lassen sich vergleichbare Metall-Komplexe  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  und  $B^{3+}$  detektieren. Die folgende Tabelle 2 fasst die ESI-MS Daten für beide Liganden (**32** und **29**) zusammen.

Tabelle 2: Übersicht zu den gemessenen ESI-MS Signalen der Metallionen  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  und 32-2H ( $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_9$ ) und 29-2H ( $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_{10}$ ) aus methanolischer Lösung.

Metallion	Komplex-Zusammensetzung	gemessene exakte Masse	berechnete exakte Masse
$\text{Ga}^{3+}$	$[\text{Ga}^{3+}(\text{32-2H})_2]^-$	1325.50	1325.51
	$[\text{Ga}^{3+}(\text{32-2H})_3\text{K}_2\text{NaH}]^+$	2057.71	2057.71
	$[\text{Ga}^{3+}(\text{32-2H})_3\text{K}_3\text{H}]^+$	2073.68	2073.68
$\text{Ti}^{4+}$	$[\text{Ti}^{4+}(\text{32-2H})_3\text{H}]^-$	1934.83	1934.82
	$[\text{Ti}^{4+}(\text{32-2H})_3\text{K}_3]^+$	2050.71	2050.70
$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{Fe}^{3+}(\text{32-2H})_2]^-$	1312.51	1312.51
	$[\text{Fe}^{3+}(\text{32-2H})_2\text{H}_2]^+$	1314.52	1314.52
	$[\text{Fe}^{3+}(\text{32-2H})_2\text{K}_2]^+$	1390.44	1390.43
$\text{Al}^{3+}$	$[\text{Al}^{3+}(\text{32-2H})_2]^-$	1283.56	1283.55
	$[\text{Al}^{3+}(\text{32-2H})_3\text{KH}_3]^+$	1954.83	1954.83
$\text{B}^{3+}$	$[\text{B}^{3+}(\text{32-2H})_2]^-$	1267.58	1267.58
$\text{Ga}^{3+}$	$[\text{Ga}^{+3}(\text{29-2H})_2]^-$	1327.47	1327.46
	$[\text{Ga}^{+3}(\text{29-2H})_3\text{K}_3\text{H}]^+$	2076.63	2076.63
$\text{Ti}^{4+}$	$[\text{Ti}^{+4}(\text{29-2H})_3\text{K}]^-$	1975.72	1975.72
	$[\text{Ti}^{+4}(\text{29-2H})_3\text{K}_2\text{Na}]^+$	2037.67	2037.67
	$[\text{Ti}^{+4}(\text{29-2H})_3\text{K}_3]^+$	2053.65	2053.65
$\text{Fe}^{3+}$	$[\text{Fe}^{+3}(\text{29-2H})_2]^-$	1314.48	1314.47
	$[\text{Fe}^{+3}(\text{29-2H})_2\text{KH}]^+$	1354.45	1354.44
$\text{Al}^{3+}$	$[\text{Al}^{+3}(\text{29-2H}^2)_2]^-$	1285.52	1285.52
	$[\text{Al}^{+3}(\text{29-2H})_3\text{H}_2]^-$	1917.82	1917.81
$\text{B}^{3+}$	----	----	----

---

### 5.3.3.2 Bildgebende Verfahren zur Analyse der supra-molekularen Polymere der Liganden 2 und 1 in Kombination mit den Metallen ( $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ )

#### 5.3.3.2.a AFM Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope, AFM)

Das 1986 von G. Binnig, C. Quate und C. Gerber erfundene Rasterkraftmikroskop ist eines der bedeutendsten bildgebenden Messmethoden der Chemie. <sup>[121]</sup> Eine AFM-Messung gibt Aufschluss über detaillierte, topographische Informationen des Materials und übermittelt Informationen zu den Höhen der Materialien. Weniger genau bestimmbar sind die Breiten, da die Genauigkeit durch die Messnadel limitiert wird. Das AFM lässt sich in verschiedenen Modi betreiben, wobei in dieser Arbeit ausschließlich der intermittierende Modus (*engl. tapping mode*) Anwendung fand. Als Probenträgermaterial wurde ausschließlich Mica (Glimmer) verwendet, da sich dieser am besten für supramolekulare Materialien eignet. Die Polymerlösungen wurden nach der allgemeinen Vorschrift hergestellt und konnten nach Filtration ohne weitere Behandlung auf die Mica-Oberfläche aufgetragen werden. Dazu wurde die jeweilige Polymerlösung entweder über *drop casting* oder *spin coating* auf die Mica-Oberfläche aufgebracht. In überwiegenden Fällen wurde dazu das *drop casting* Verfahren angewendet. Beim *drop casting* wurden 6  $\mu\text{L}$  der jeweiligen Polymerlösung auf dem vorbereiteten Mica-Blättchen verteilt und mindestens ein Tag über Nacht im Exsikkator (ohne Vakuum) getrocknet. Die getrocknete Probe konnte im Anschluss ohne weitere Bearbeitung vermessen werden. Beim *spin coating* wurden 6  $\mu\text{L}$  der jeweiligen Polymerlösung auf ein rotierendes Mica-Blättchen getropft und für mindestens weitere fünf Minuten rotiert. Üblicherweise wurde mit 60 rps gearbeitet. In Einzelfällen wurde die Rotationsgeschwindigkeit variiert um eine optimale Oberflächenbelegung zu erhalten.

#### 5.3.3.2.a.1 $\text{Ga}^{3+}$ Supramolekulares Polymer zum Liganden 2

Für das Gallium(III) supramolekulare Polymer wurde zur Probenvorbereitung, sofern nicht anders angegeben, das *drop casting* Verfahren angewendet. Im ersten Schritt wurde sich ein Überblick über den sinnvoll messbaren Konzentrationsbereich verschafft. Dieser liegt da, wo erste Details der supramolekularen Polymerstruktur zu erkennen sind und bei der Konzentration, wo die Mica-Oberfläche unbedeckt ist. Für das Gallium(III) supramolekulare Polymer liegt dieser Konzentrationsbereich zwischen 0.1 und 0.01 mM (Abbildung 55).

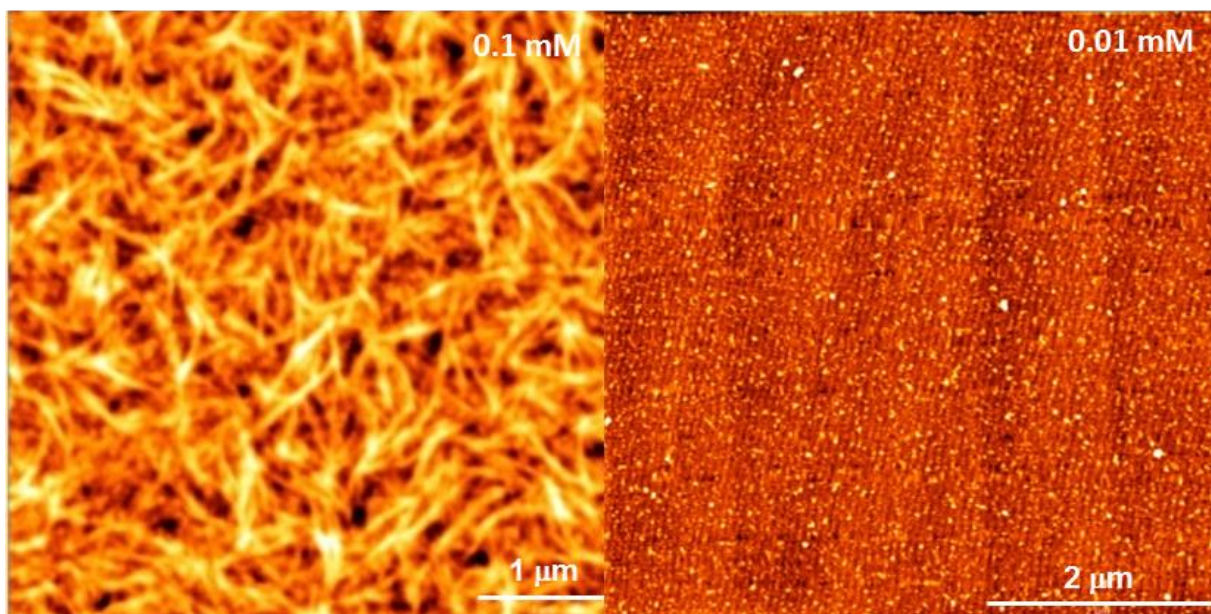


Abbildung 55: (links) AFM-Aufnahmen des  $\text{Ga}^{3+}$  supramolekularen Polymers in der Konzentration 0.1 mM, (rechts) AFM-Aufnahmen des  $\text{Ga}^{3+}$  supramolekularen Polymers in der Konzentration 0.01 mM.

Bei einer Konzentration von 0.1 mM lassen sich erste Details des Gallium(III) supramolekularen Polymers erkennen. Diese verdeutlichen die Bildung ausgedehnter Polymerstränge, die sich dendritisch verzweigen. Da die eigentliche Mica-Oberfläche bei 0.1 mM nicht erreicht wird, können hier keine sinnvollen Aussagen über die Höhe des supramolekularen Polymers getroffen werden bzw. zeigt die Konzentration von 0.01 mM lediglich die unbedeckte Mica-Oberfläche. Dem Ergebnis folgend muss die ideale Konzentration, um eine optimale Abbildung zu erhalten, zwischen der bedeckten Oberfläche bei 0.1 mM und der leeren Oberfläche von 0.01 mM liegen. Weiterführende Verdünnungen zeigten, dass sich bei einer



Konzentration von 0.025 mM eine abweichende Polymerstruktur ausbildet, die mit der von 0.1 mM nicht mehr viele Gemeinsamkeiten aufweist. Dazu wurde zur besseren Vergleichbarkeit die Probenvorbereitung für 0.1 mM insoweit abgeändert, dass die Oberflächenbedeckung abnimmt. Dazu wurde, wie bereits beschrieben, die Probe über *spin coating* auf Mica aufgetragen. Es wurden 6  $\mu\text{L}$  der 0.1 mM Polymerlösung auf eine, die mit 10 rps rotierende Mica-Oberfläche getropft und für weitere drei Minuten rotiert. Im Anschluss wurde die Probe für weitere 60 Minuten im Exsikkator ohne Vakuum getrocknet. Abbildung 56 zeigt die entsprechenden AFM-Aufnahmen der beiden Polymerlösungen (0.1 mM, 0.025 mM).

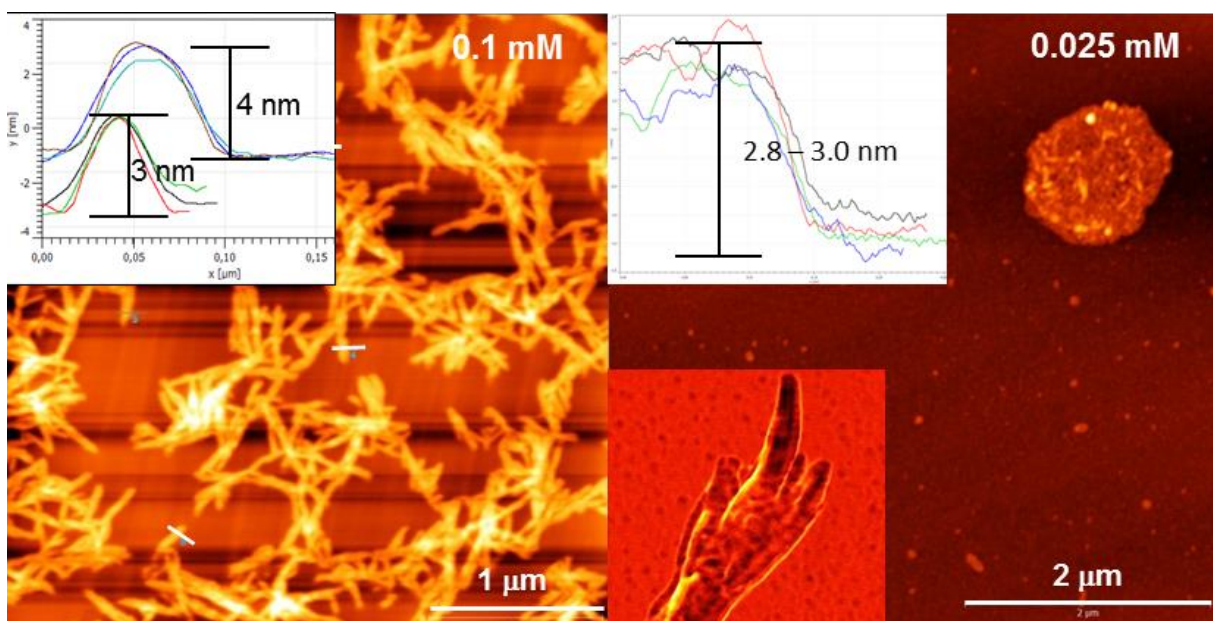


Abbildung 56: Vergleich der beiden  $\text{Ga}^{3+}$  supramolekularen Polymere bei 0.1 und 0.025 mM mit den entsprechenden Höhenprofilen, (inset) Verästelung der dicken Polymerstränge zu einzelnen dünnen Strängen.

Aus Abbildung 56 lässt sich entnehmen, dass bei beiden Messungen die Mica-Oberfläche erreicht wird, wodurch die Höhenmessung erfolgte. Bei 0.1 mM bilden sich hohe dendritische Polymerstränge verschiedener Breiten aus. Die dicken Polymerstränge besitzen eine einheitliche Höhe von ca. 4 nm wohingegen die dünneren Polymerstränge Höhen von nur 3 nm aufweisen. Unter Berücksichtigung der ungefähren Breiten der Polymerstränge (dicke Stränge  $\sim 55$  nm, dünne Stränge  $\sim 40$  nm) lässt sich der Rückschluss ziehen, dass sich die dicken Polymerstränge aus einem Bündel kleiner Polymerstränge zusammensetzen, was das Inset in Abbildung 56 bestätigt. Weiterführend zeigt die Konzentration von 0.025 mM nur die dünnen Polymerstränge, die sich auf Grund der geringen Konzentration nicht zu dickeren

---

Strängen zusammenlagern können. Ferner bestätigen entsprechende Höhenprofile die Stranghöhe von 3 nm. Weiterführende TEM-Messungen werden später bestätigen, dass die sich bildenden Polymerstrangbündel aus 3 nm dicken Strängen aufgebaut sind.

#### 5.3.3.2.a.2 Fe<sup>3+</sup> Supramolekulares Polymer zum Liganden 2

Für das Fe<sup>3+</sup> supramolekulare Polymer wurde zur Probenvorbereitung ausschließlich das *drop casting* Verfahren verwendet bzw. sich auf die Konzentrationen 0.5 und 0.25 mM beschränkt. Abbildung 57 zeigt das Eisen(III) supramolekulare Polymer bei 0.5 mM nach zwei unterschiedlichen Trocknungszeiten des Polymers. Auf der linken Seite wird die *drop casting* Probe des Eisen(III) supramolekulare Polymers nach einem Tag Trocknungszeit dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich zwei unterschiedliche Formen des Polymers ausbilden. Eine Form zeigt ein schwammartiges Polymer, was sich über die gesamte Mica-Oberfläche ausbreitet und eine Dicke von 7.8 und 11.0 nm aufweist. Die zweite Form bildet, ausgehend von Partikeln, die als Nukleationskeime fungieren, ein verzweigtes Polymer mit Höhen zwischen 9.2 und 20.0 nm. Die Varianz zwischen den gemessenen Höhen kann darauf zurückgeführt werden, dass an manchen Stellen das verzweigte Polymer auf dem schwammartigen Polymer aufliegt und an anderer Stelle zum Teil eingebettet ist, was eine genaue Höhenbestimmung erschwert. Die Annahme, dass es sich bei dem schwammartigen Polymer um einen Flüssigkeitsfilm handelt, kann ausgeschlossen werden, da die Porosität des Materials im Verlauf der Trocknung zunimmt. Entsprechend dazu zeigt Abbildung 57 das Eisen(III) supramolekulare Polymer nach einem Tag (links) und nach zwei Tagen Trocknungszeit (rechts).



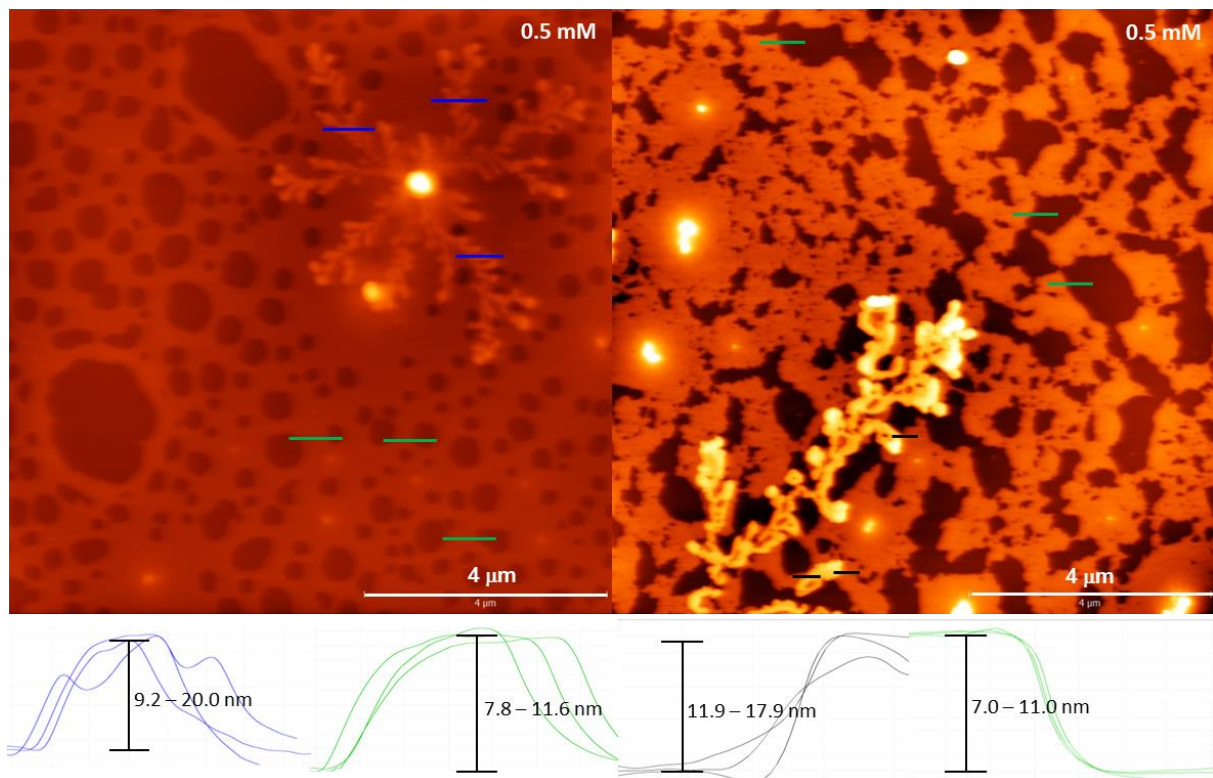


Abbildung 57: Vergleich der entstehenden supramolekularen Polymere nach unterschiedlichen Trocknungszeiten, (links) nach einem Tag trocknen, (rechts) nach zweitägiger Trocknung.

Unter der Annahme, dass das schwammartige Polymer Moleküle des Lösungsmittels enthält, welche im Verlauf der Trocknung verdampfen, ist die Zunahme der Porosität durch das deutliche Ausfransen der Ränder des Polymers bzw. durch die leichte Abnahme der Höhen (7.0-11.0 nm) ersichtlich. Einen analogen Trocknungseffekt kann bei dem verzweigten Polymer beobachten werden, hier liegen die Höhen nach der Trocknung zwischen 11.9-17.9 nm. Zu beachten ist allerdings, dass die Höhenabnahme des verzweigten Polymers auch nur eine Folge der Trocknung des schwammartigen Polymers sein kann. Tabelle 3 stellt die Höhenprofile der jeweiligen Polymerformen noch einmal gegenüber. Ausgehend von den gemessenen Werten haben sich die Höhen unwesentlich verändert, dennoch ist eine Abnahme zu verzeichnen

Tabelle 3: Zusammenfassung der Höhendifferenzen der einzelnen Bereiche (Schwammpolymer, Netzpolymer, Oberfläche) am 1. bzw. 2. Trocknungstag bei einer Konzentration von 0.5 mM.

Bereich der Höhendifferenz	Fe <sup>3+</sup> Polymer 1 Tag getrocknet	Fe <sup>3+</sup> Polymer 2 Tage getrocknet
Schwammpolymer zu Netzwerkpolymer	9.2 – 20.0 nm	11.9 – 17.9 nm
Oberfläche zu Schwammpolymer	7.8 – 11.6 nm	7.0- 11.0 nm

Um mehr Informationen über das verzweigte supramolekulare Polymer zu gewinnen, wurde eine verdünnte Polymerlösung (0.25 mM) vermessen. Wie gewünscht, zeigt das Eisen(III) supramolekulare Polymer bei einer Konzentration von 0.25 mM nur das verzweigte Polymer als dominierende Struktur (Abbildung 58). Aus den Höhenprofilen lässt sich entnehmen, dass das verzweigte Polymer eine Höhe von 21.7-26.6 nm aufweist, was annähernd dem entspricht, was aus der Summe von dem Schwammpolymer zum verzweigten Polymer und der Oberfläche zum Schwammpolymer (Tabelle 3) erwartet wurde. Ferner wird nach entsprechender Bearbeitung der Vergrößerung die Feinstruktur des verzweigten Polymers sichtbar. Das verzweigte Eisen(III) supramolekulare Polymer windet sich wurmartig über die Mica-Oberfläche, was der deutlichste Unterschied zum Gallium(III) Polymer ist (Abbildung 58).

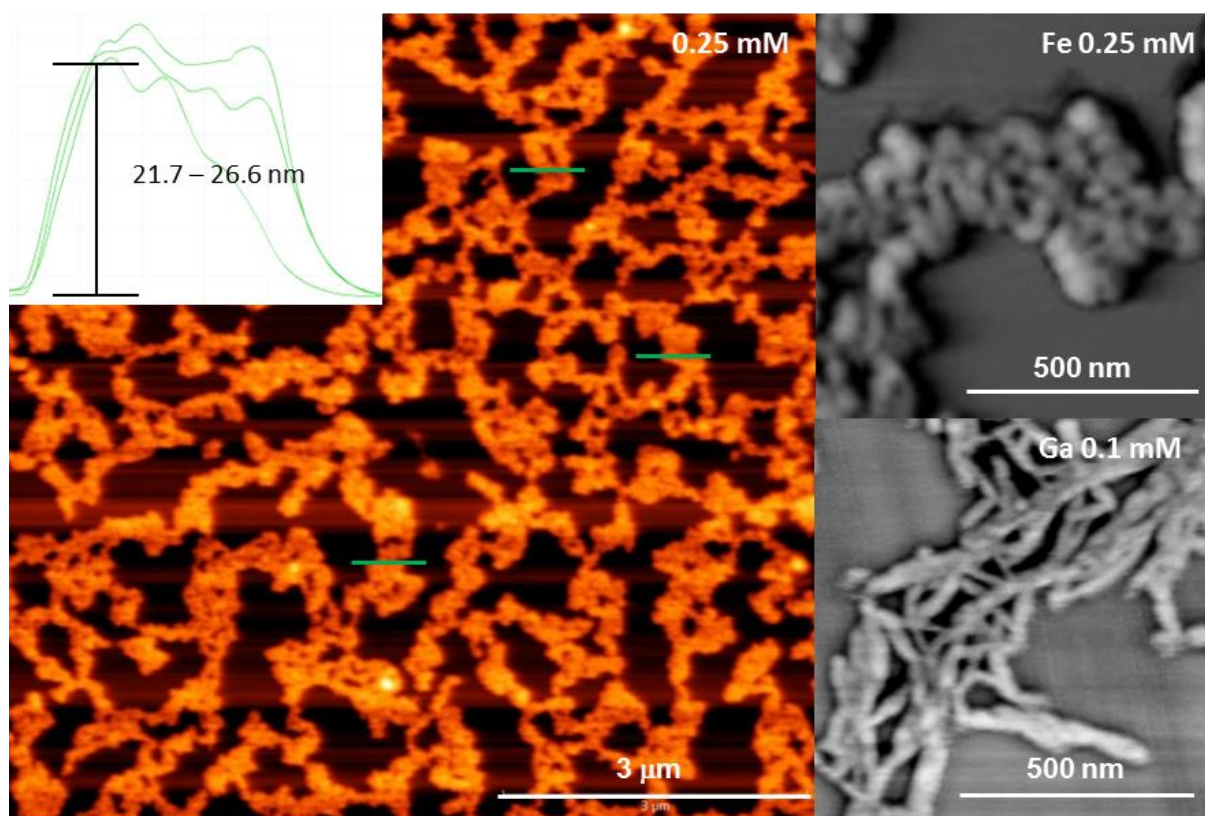


Abbildung 58: (links) AFM-Aufnahmen des Fe<sup>3+</sup> supramolekularen Polymers bei 0.25 mM und die entsprechenden Höhenprofile, (rechts oben) bearbeitete Vergrößerung, (rechts unten) AFM-Aufnahme des Ga<sup>3+</sup> supramolekularen Polymers bei 0.1 mM.

Zusammenfassend kann aus den AFM Aufnahmen des Gallium(III) und des Eisen(III) supramolekularen Polymers schlussgefolgert werden, dass diese sehr deutlich voneinander unterscheidbare Polymere bilden. Das Gallium(III) bildet bevorzugt ein

Polymer, bei dem der Einzelstrang mit weiteren Strängen in Wechselwirkung tritt. Das deutet darauf hin, dass sich eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet, die die Stränge zu Größeren zusammenlagern. Die Eisen(III) Polymerstränge scheinen hingegen eine genügend hohe Flexibilität aufzuweisen, sodass sie in der Lage sind sich so anzuordnen, dass ein Strang bevorzugt mit sich selbst in Wechselwirkung treten kann (Abbildung 59).

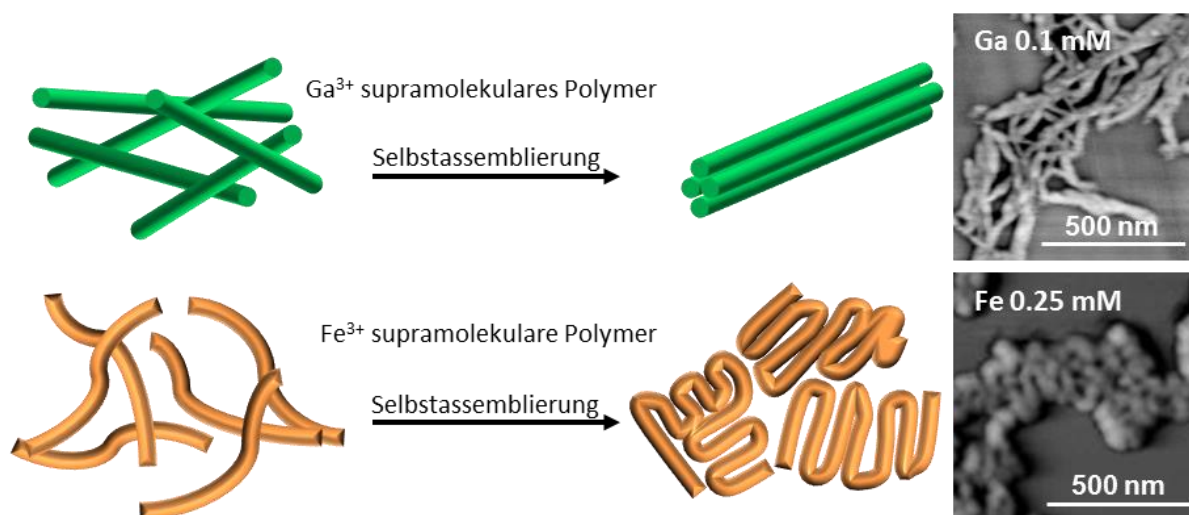


Abbildung 59. Gegenüberstellung beider supramolekularer Polymere  $\text{Fe}^{3+}$  (0.25 mM) und  $\text{Ga}^{3+}$  (0.1 mM, 0.025mM), schematische Darstellung der unterschiedlichen Wechselwirkungspräferenzen des  $\text{Ga}^{3+}$  supramolekularen Polymers und des  $\text{Fe}^{3+}$  supramolekularen Polymers.

Dieser signifikante Strukturunterscheid zwischen den beiden supramolekularen Polymeren lässt sich in erster Näherung nicht so einfach erklären, da sich beide Ionen  $\text{Fe(III)}$  und  $\text{Ga(III)}$  sehr ähnlich sind. Beide Ionen sind dreifach positiv geladen, besitzen einen ähnlichen Ionenradius ( $\text{Fe(III)} = 64 \text{ pm}$ ,  $\text{Ga(III)} = 62 \text{ pm}$ ) und bilden oktaedrische 3:1-Komplexe mit dem Liganden **2** mit vergleichsweise hohen Bindungsenergien ( $\log K_1(\text{Fe}^{3+}) = 20.5$ ,  $\log K_1(\text{Ga}^{3+}) = 18.9$ ).<sup>[122]</sup> Ferner wurde für die Probenvorbereitung bzw. Messung das gleiche Lösungsmittel (DMF), die gleiche Base ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) und das gleiche Substrat (Mica) verwendet. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Metallionen liegt in der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration. Für  $\text{Fe}^{3+}$  lautet diese  $[\text{Ar}]3d^5$  und für  $\text{Ga}^{3+}$   $[\text{Ar}]3d^{10}$ , was dazu führt, dass der  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplex paramagnetisch und der  $\text{Ga}^{3+}$ -Komplexe diamagnetisch ist. Eine genaue Untersuchung war innerhalb dieser Arbeit jedoch nicht möglich, weshalb keine abschließende Aussage für die Strukturunterschiede als Begründung angeführt werden kann.



### 5.3.3.2.a.3 $\text{Ti}^{4+}$ Supramolekulares Polymer zum Liganden 2

Das Titan(IV) supramolekulare Polymer zeigt ein analoges Verhalten zum Eisen(III) supramolekularen Polymer. Bei höheren Konzentrationen (0.25 mM) bildet es ein schwammartig poröses Netzwerk, mit Höhen zwischen 2.5 und 4.5 nm aus, was mit dem Gallium(III) Polymer (3 nm bei 0.025 mM) vergleichbar ist. Darüber hinaus zeigte sich, analog zum Eisen(III), bei niedrigeren Konzentrationen (0.1 mM) die eigentliche Polymerstruktur. Diese konnte aufgrund der Oberflächenbedeckung nicht weiter analysiert werden. Lediglich lässt sich abschätzen, dass das Titan(IV) supramolekulare Polymer ~40 nm dick ist, was spätere TEM-Messungen bestätigen werden (Abbildung 60).

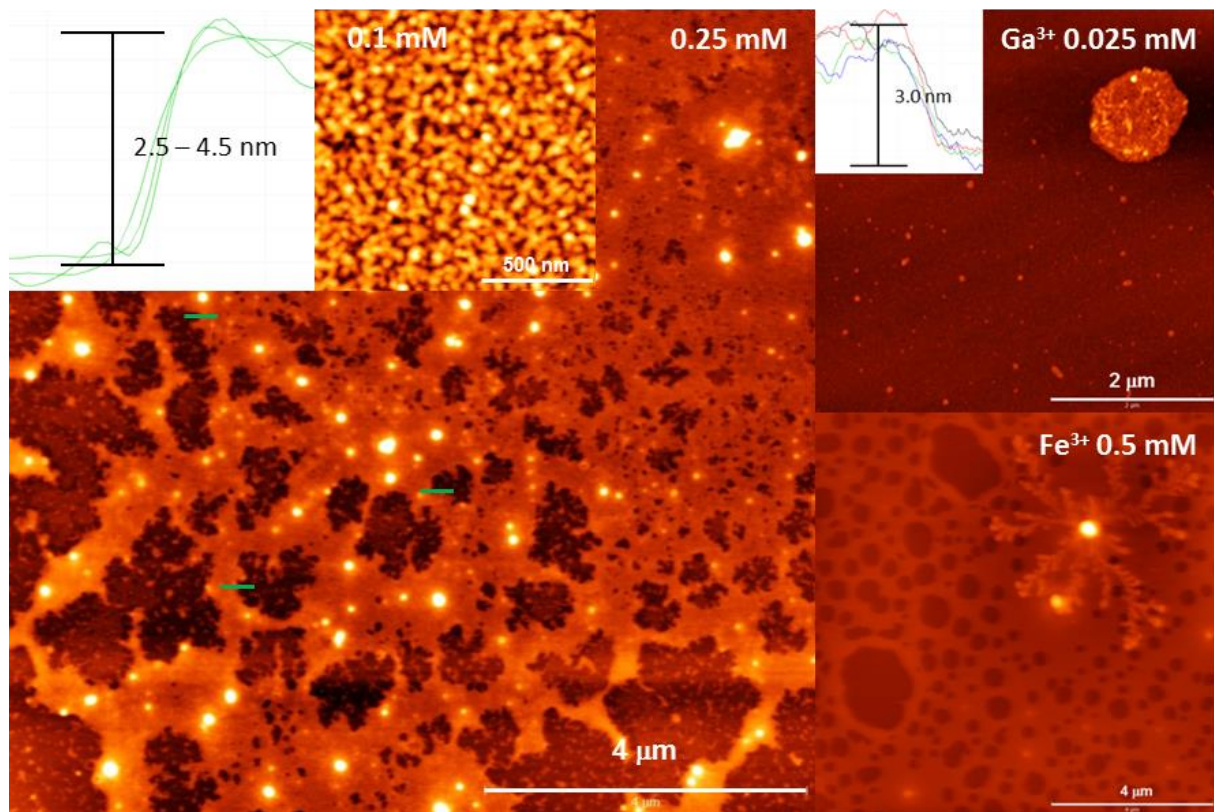


Abbildung 60: (links) Titan(IV) supramolekulares Polymer bei 0.25 mM, (rechts)  $\text{Ga}^{3+}$  supramolekulares Polymer bei 0.025 mM und das  $\text{Fe}^{3+}$  supramolekulares Polymer bei 0.5 mM.

#### 5.3.3.2.a.4 Vergleich der Metallo-supramolekularen Polymere des Liganden **2** mit denen des Liganden **1**

Analog zu dem oben diskutierten Liganden **2** wurde ein Vergleichsmolekül mit leicht abgeändertem Molekülaufbau synthetisiert. Abbildung 61 zeigt die beiden Liganden **2** und **1**. Die rot markierten Stellen verdeutlichen, dass im Vergleichsmolekül die Amidbindung gegen eine Esterbindung ausgetauscht wurde.

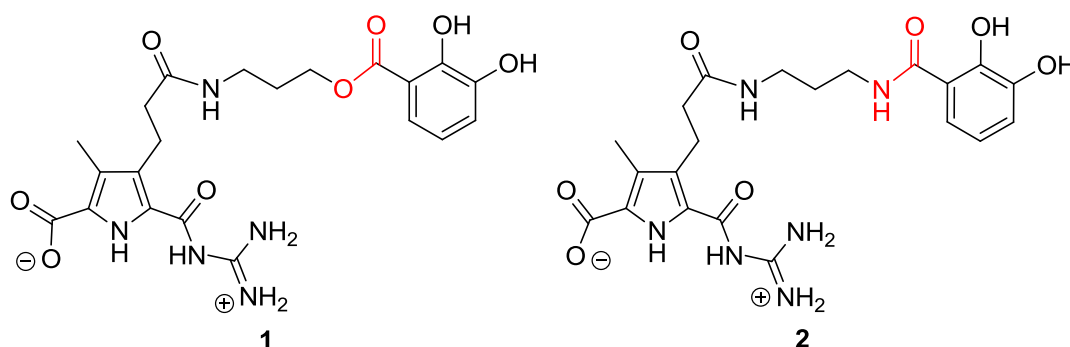


Abbildung 61: Vergleich beider Zwitterionen **1** und **2**.

Wie sich in folgenden Messungen herausstellen wird, hat diese relativ kleine Änderung des Molekülaufbaus einen erheblichen Einfluss auf die sich auszubildenden Strukturen. In vorangestellten ESI-MS Messungen konnte gezeigt werden, dass der Ligand **1** vergleichbare Metallkomplexe wie Ligand **2** ausbilden kann, wodurch anzunehmen ist, dass sich auch vergleichbare supramolekulare Polymere bilden.

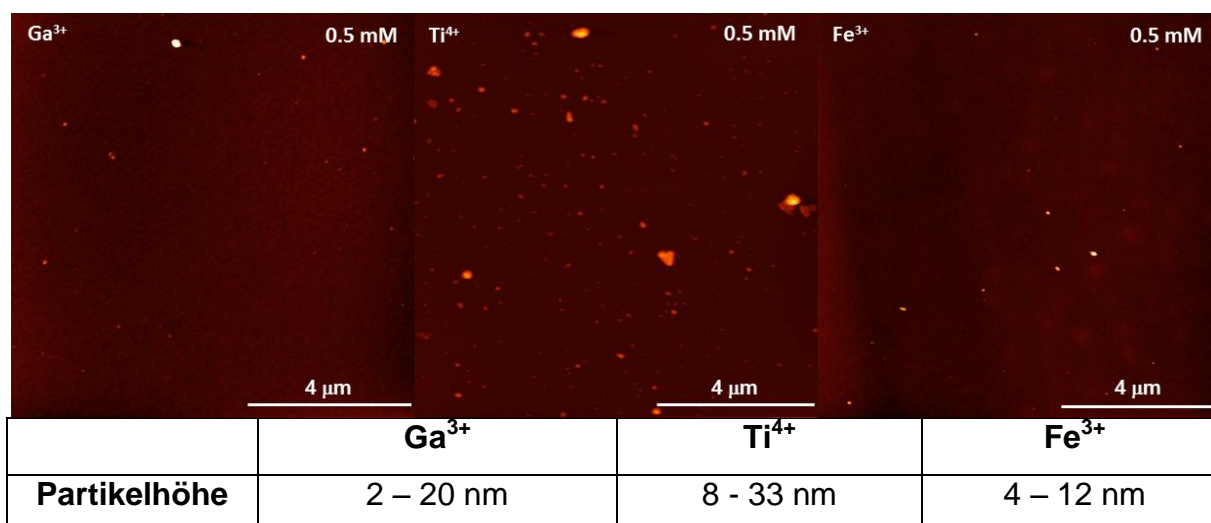


Abbildung 62: AFM-Aufnahmen des Liganden **1** in Kombination mit den Metallen ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) bei 0.5 mM, tabellarische Übersicht zur Partikelverteilung.

---

Die zugehörigen AFM-Daten zeigen allerdings, dass bei keiner der oben besprochenen Metallionen ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) in Kombinationen mit dem Liganden **2** supramolekulare Polymere entstehen. Es bilden sich lediglich Partikel, deren Größe über einen breiten Bereich variiert (Abbildung 62). Für Gallium(III) konnten Partikel zwischen 2 und 20 nm gemessen werden, für Titan(IV) liegen die Partikelhöhen zwischen 8 und 33 nm und für Eisen(III) zwischen 4 und 12 nm (vereinzelt bis 60 nm). Da diese Art der Strukturen nicht Bestandteil dieser Arbeit sein sollte, wurden keine weiteren AFM-Untersuchungen durchgeführt. Allerdings bestätigen sich diese Ergebnisse durch die später gezeigten TEM-Messungen.

---

#### 5.3.3.2.b TEM Transmissionselektronenmikroskop

Um nähere Informationen über die Strukturen der einzelnen supramolekularen Polymere ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) zu erhalten, wurden für diese Polymere eine Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. Aus den TEM-Messungen können keine Informationen über die Höhen der supramolekularen Polymere erhalten werden, dafür lassen sich aus den detektierten Elektronen sehr genaue 2D-Darstellungen der Strukturen (Anordnung, Breite) bestimmen. Die supramolekularen Polymerproben wurden nach der allgemeinen Vorschrift hergestellt und nach einer streng einzuhaltenden Reihenfolge auf den Probenträger (TEM-Grid) aufgebracht. Dazu wurde ein mittels Plasma gereinigter TEM-Grid mit der Probenlösung betropft und für 45 Sekunden stehen gelassen. Im Anschluss wurde die Probe mit einem Filterpapier abgezogen, eine Uranylformiat-Lösung (Konzentration 22 mM) auf den Grid gegeben und sofort wieder abgezogen. Im nächsten Schritt wurde erneut Uranylformiat auf den Grid gegeben, 45 Sekunden gewartet und abgezogen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet und die Probe gemessen.

##### 5.3.3.2.b.1 $\text{Ga}^{3+}$ Supramolekulares Polymer zum Liganden **2**

Für das Gallium(III) supramolekulare Polymer wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift eine Probe mit 0.25 mM vorbereitet und vermessen. Die Abbildung 63 zeigt die TEM-Aufnahme aus der sich entnehmen lässt, dass sich verzweigte langgezogene Polymerstränge bilden. Zum Vergleich dazu wird in Abbildung 63 (rechts unten) die AFM-Aufnahme bei 0.1 mM gezeigt. Die abgeschätzten Breiten aus den AFM-Aufnahmen stimmen mit denen der im TEM gemessenen überein. Bei näherer Betrachtung stellte sich heraus, dass die Polymerstränge zwischen 6 und 30 nm breit und ein kleinstes gemeinsames Vielfaches von 3 nm aufweisen.



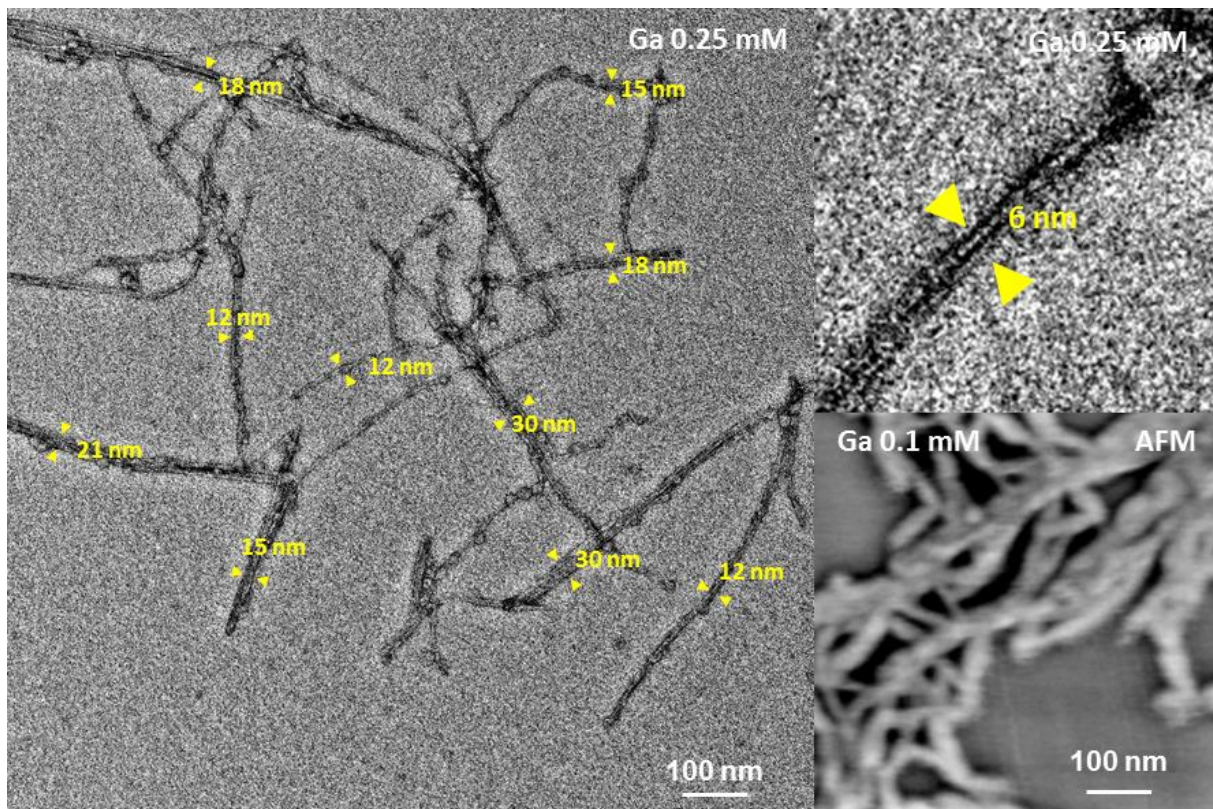


Abbildung 63: TEM-Aufnahme des Gallium(III) supramolekularen Polymers bei 0.25 mM, (rechts oben) Vergrößerung eines Strangbündels (0.25 mM) , (rechts unten) AFM des Gallium(III) supramolekularen Polymers bei 0.1 mM.

Das berechnete KGV von 3 nm ist konsistent mit den im AFM gemessenen Höhen der kleinsten Polymerstränge (Abbildung 56). Demensprechend ist anzunehmen, dass die Polymerstrangbreiten von 6, 9, 12 ,15 nm usw. aus kleineren Strängen von 3 nm aufgebaut sind. Im Einklang dazu konnte die Vergrößerung eines 6 nm dicken Polymerstrangs beweisen, dass dieser aus 2 Strängen mit je 3 nm Breite aufgebaut ist (Abbildung 63, oben rechts). Zusammenfassend zeigten sowohl die AFM-Aufnahmen als auch TEM-Aufnahmen, dass das Gallium(III) supramolekulare Polymer ein langgezogenes, drei dimensionales Netzwerk ausbildet, wobei die einzelnen Polymerstränge zu Bündeln aus kleineren Strängen mit je 3 nm Breite aufgebaut sind.



### 5.3.3.2.b.2/3 $\text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ supramolekulares Polymer zum Liganden **2**

Sowohl für das Eisen(III)- und das Titan(IV) supramolekulare Polymer wurden TEM Messungen bei 0.25 mM durchgeführt. Da diese sehr ähnliche Strukturen aufweisen, werden diese im Folgenden parallel betrachtet.

#### $\text{Fe}^{3+}$ supramolekulares Polymer zum Liganden **2**

Abbildung 64 zeigt das verzweigte Eisen(III) supramolekulare Polymer bei 0.25 mM. Die aus den TEM-Aufnahmen bestimmbaren Breiten liegen zwischen 23 und 41 nm. Der kleinste gemessene Wert (23 nm) spiegelt sich in der Höhenmessung des AFMs wieder (21.7 – 26.6 nm). Der größte gemessene Wert von 41 nm lässt sich in den abgeschätzten AFM Breiten (40-50 nm) wiederfinden. Entsprechend zum AFM ließe sich für das Eisen(III) Polymer eine gewundene Struktur erwarten (Abbildung 64, links unten), die allerdings nur in Ansätzen wiedergefunden werden konnte (Abbildung 64, grüner Kasten), was an den unterschiedlichen Messmethoden bzw. Probenaufgabe-Verfahren (AFM, TEM) liegt.

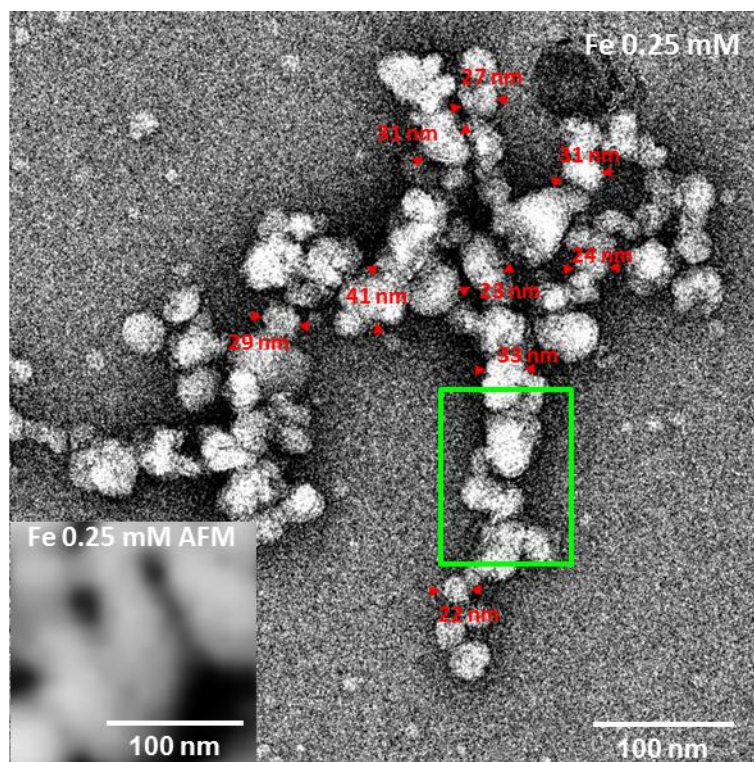


Abbildung 64: TEM Aufnahmen des  $\text{Fe}^{3+}$  supramolekularen Polymers mit entsprechend gemessener Breiten, (inset) AFM Aufnahme mit gleicher Vergrößerung bei 0.25 mM.

## Ti<sup>4+</sup> supramolekulares Polymer zum Liganden 2

Die Messdaten, die aus den AFM bzw. TEM gewonnen werden konnten, stimmen für den Fall des Titan(IV) supramolekulare Polymers besser überein (Abbildung 65). Die abgeschätzten Polymerbreiten (AFM) weisen auf eine Strangdicke zwischen 30 und 40 nm hin (Abbildung 65, inset). Die aus den TEM-Aufnahmen bestimmten Breiten liegen zwischen 22 und 43 nm. Darüber hinaus lässt sich die Struktur des Polymers aus den AFM-Aufnahmen mit denen der TEM-Aufnahmen besser vergleichen.

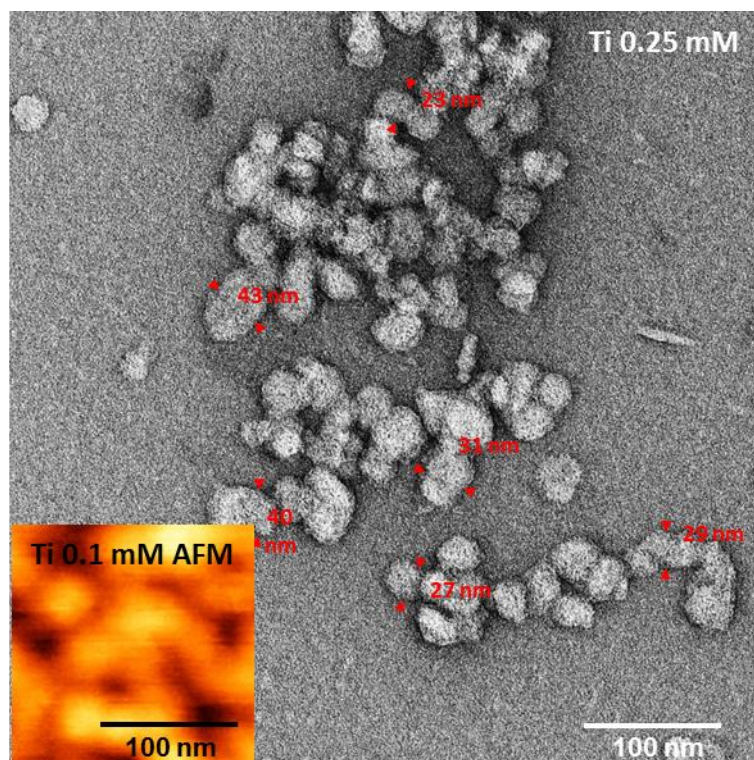


Abbildung 65: TEM Aufnahmen des Ti<sup>4+</sup> supramolekularen Polymers mit entsprechend gemessener Breiten, (inset) AFM Aufnahme in gleicher Vergrößerung bei 0.1 mM.

Zusammenfassend bilden Eisen(III) und Titan(IV) sehr ähnliche Strukturen mit sehr ähnlichen Dimensionen, die reproduzierbar durch AFM und TEM-Messungen bestimmt werden konnten.

#### 5.3.3.2.b.4 Überblick zu den TEM Aufnahmen des Liganden **1** in Kombination mit den Metallen $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Ti}^{4+}$

##### $\text{Ga}^{3+}$ supramolekulares Polymer zum Liganden **1**

Analog zu den AFM-Aufnahmen wurden TEM-Messungen des Liganden **1** in Kombination mit den verschiedenen Metallionen ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) durchgeführt. Abbildung 66 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für Gallium(III)/Ligand **1** bei 0.5 mM (links) im Vergleich zum Gallium(III)/Ligand **2** bei 0.25 mM (rechts). Trotz der leicht unterschiedlichen Konzentrationen, die für die TEM-Messungen genutzt wurden kann davon ausgegangen werden, dass die Strukturunterschiede nicht rein auf die unterschiedlichen Konzentrationen zurückzuführen sein sollten.

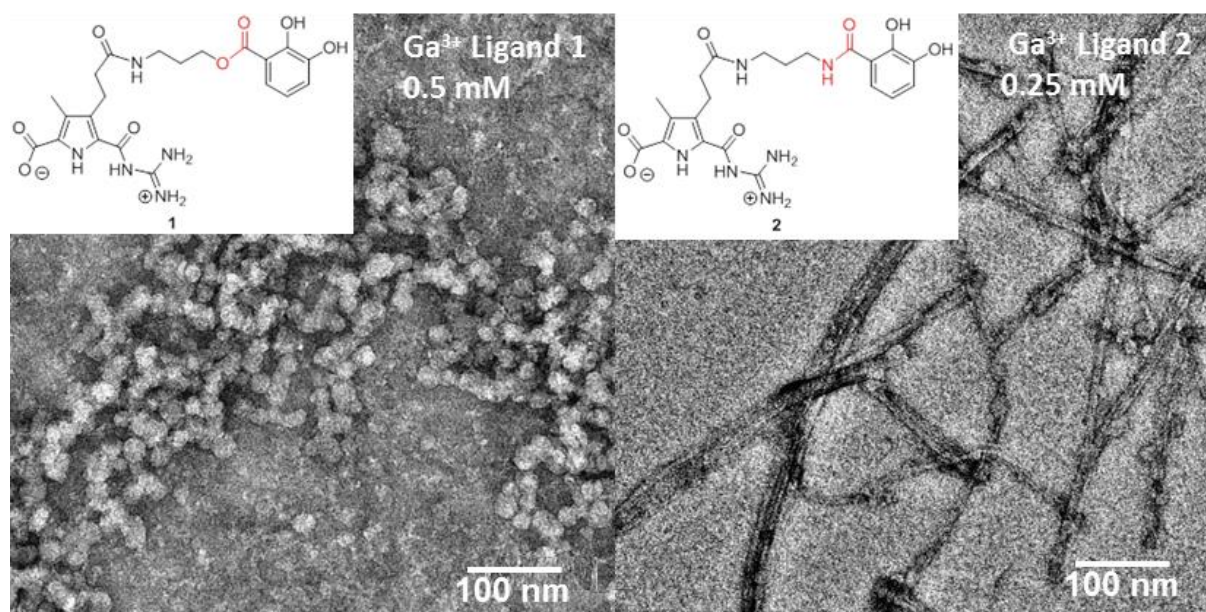


Abbildung 66: Vergleich beider  $\text{Ga}^{3+}$  supramolekularen Polymere (links) mit dem Liganden **1**, (rechts) mit dem Liganden **2**.

Es ist unmittelbar zu erkennen, dass die beiden Polymere wesentliche Unterschiede in ihren Polymerstrukturen aufweisen. Die Kombination Gallium(III)/Ligand **2** zeigt ein verzweigtes Netzwerk, wohingegen die Kombination aus Gallium(III)/Ligand **1** ein ganz anderes Aggregationsverhalten aufweist. Es bildet sich ein verzweigtes Polymer mit Breiten zwischen 18.2 und 26.4 nm, was im Gegensatz zu den im AFM gemessenen Partikeln (Abbildung 62) steht. Dieses Ergebnis lässt zwei Interpretationen zu: Die nötigen Messbedingungen im AFM noch nicht gefunden



worden und darauf Folgend bilden sich nur Partikel oder das im TEM gemessene „Polymer“ sind zusammengelagerte Partikel, die auf Grund der Auflösung nicht voneinander unterschieden werden können.

### *Fe<sup>3+</sup> supramolekulares Polymer zum Liganden 1*

Abbildung 67 zeigt die Kombination von Eisen(III) mit dem Liganden **1** bei 0.5 mM. Wie bereits im AFM Teil (Kapitel 5.3.3.2.a.2) erwähnt, bildet der Ligand **1** in Kombination mit Eisen(III) kein supramolekulares Polymer sondern lediglich Partikel mit Breiten zwischen 37.8 und 68.3 nm. Diese Partikel sind wesentlich breiter als die entsprechend gemessenen Höhen aus dem AFM (4-12 nm). Dort konnten nur vereinzelt Partikel von 60 nm detektiert werden.

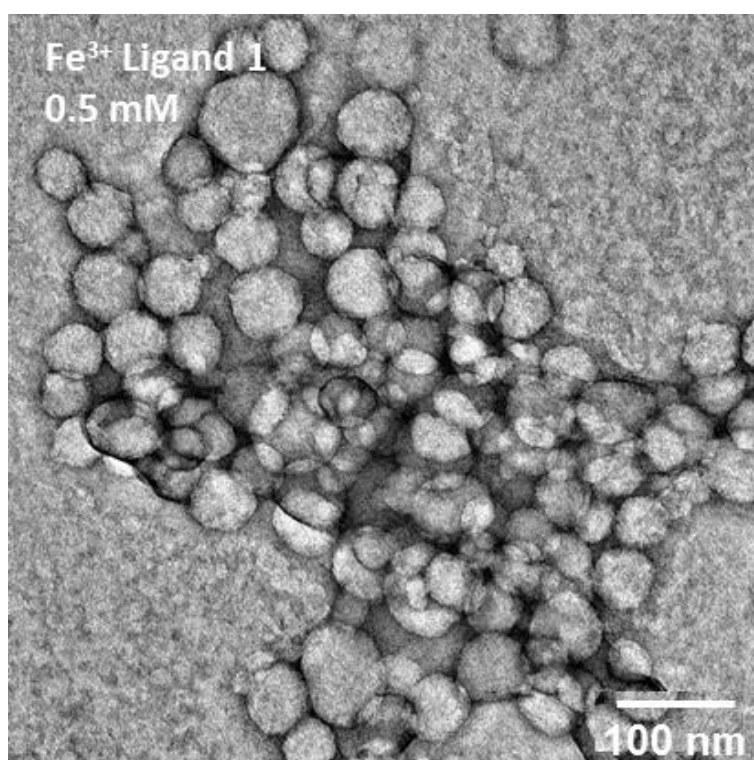


Abbildung 67: TEM-Aufnahme der Kombination Fe<sup>3+</sup>/Liganden 1 bei 0.5 mM.

Der festzustellende Größenunterschied lässt sich wahrscheinlich auf die verschiedenen Messmethoden zurückführen bzw. die damit verbundenen Proben-vorbereitungen/Probenaufgabeverfahren.

---

### Ti<sup>4+</sup> supramolekulares Polymer zum Liganden 1

Abschließend wird hier die Kombination von Titan(IV)/Ligand **1** thematisiert. Analog zum Eisen(III) können hier separierte Partikel zwischen 44.0 und 76.8 nm detektiert werden (Abbildung 68), wohingegen die AFM-Messungen nur Partikel zwischen 8 und 33 nm zeigten. Der wesentliche Unterschied zwischen den detektierten Partikelgrößen ist auf die unterschiedlichen Messmethoden bzw. die unterschiedliche Probenvorbereitung zurückzuführen, was den Vergleich der Proben zunehmend erschwert. Zumindest konnte mittels TEM bestätigt werden, dass sich kein polymeres Netzwerk ausbildet bzw. es wurden keine weiteren Experimente dazu durchgeführt, da Partikel nicht Bestandteil dieser Arbeit sein sollten.

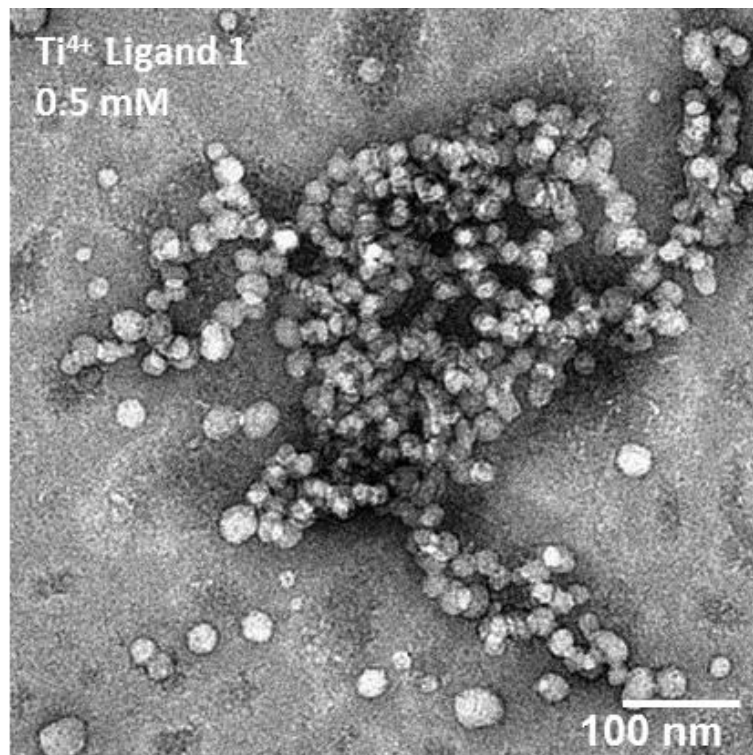


Abbildung 68: TEM-Aufnahme Kombination Ti<sup>4+</sup>/Liganden 1 bei 0.5 mM.

Zusammenfassend konnte für alle Metallion/Ligand **1** Kombinationen gezeigt werden, dass sich keine vernetzten Polymere, sondern lediglich Partikel unterschiedlicher Größen ausbilden, die von der Wahl des Metallions bzw. der Detektionsverfahren (AFM, TEM) abhängen. Im Folgenden wird sich daher mit Metallion-Liganden-Kombinationen von Zwitterion **2** mit Ga<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> beschäftigt.

---

#### 5.3.3.2.a REM Rasterelektronenmikroskop (Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM))

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM), im Folgendem auch SEM genannt, arbeitet wie ein TEM mit Elektronenstrahlen. Die zuvor schonend getrocknete Probe wird im Hochvakuum mit einem gebündelten Elektronenstrahl abgerastert, wobei die aus dem Material geschlagenen Sekundärelektronen detektiert werden. Das, für diese Arbeit verwendete FE-SEM ist eine Weiterentwicklung des SEMs. Es arbeitet in einem Vergrößerungsbereich von 10x bis 300.000x und erzeugt klarere, weniger elektrostatisch verzerrte Bilder mit einer 3- bis 6-fach besseren räumlichen Auflösung. Dadurch kann eine genaue Vorstellung der Oberflächenbeschaffenheit des zu bestimmenden Materials gewonnen werden. Der wesentliche Unterschied zwischen den zuvor gezeigten TEM-Messungen liegt darin, dass bei dieser Methode nicht die beim Probendurchgang gestreuten Elektronen detektiert werden sondern diese, die aus der Probenoberfläche geschlagen werden.

##### 5.3.3.2.c.1 $\text{Ga}^{3+}$ supramolekulares Polymer

Für die FESEM Messungen wurde sich auf Konzentrationen von 1.0 mM und 0.01 mM beschränkt und nach einer für das FESEM standardisierten Methode im Arbeitskreis von Associate Professor T. Govindaraju (JNCASR, Indien) vorbereitet und gemessen. Die Abbildung 69 zeigt die FESEM-Aufnahme des Gallium(III) supramolekularen Polymers bei 1 mM. Es verdeutlicht, dass sich ein verzweigtes Netzwerk ausbildet. Die Breiten des Netzwerks liegen über 120 nm und sind damit wesentlich größer als die im AFM oder TEM gemessenen Werte. Das lässt den Rückschluss zu, dass sich die bereits nachgewiesenen Polymerstrangbündel zu noch größeren Bündel zusammenlagern. Darüber hinaus ist eine Zunahme der Verzweigung bzw. Vernetzung des Netzwerkes zu verzeichnen, was die Stabilität erhöht. Ferner besitzt das Polymer eine große Oberfläche, die, wie später gezeigt wird, Lösungsmittel in solchen Mengen einschließt, dass sich bei hohen Konzentrationen ein Gel bildet. Analog zu den AFM-Aufnahmen sollte sich die

Struktur des entstehenden Polymers bei niedrigen Konzentrationen ändern. Dies konnte durch die Messung einer 0.01 mM Polymerlösung bewiesen werden. Abbildung 69 (rechts) zeigt die entsprechende FESEM-Aufnahme, aus der erkenntlich wird, dass sich eine Blättchenartige Struktur bildet, die sich in ähnlicher Weise verästelt, wie die im TEM gemessenen Proben (Abbildung 69, inset). Das macht es wahrscheinlich, dass die Blättchen aus den Einzelsträngen des Gallium(III) Polymers bestehen.

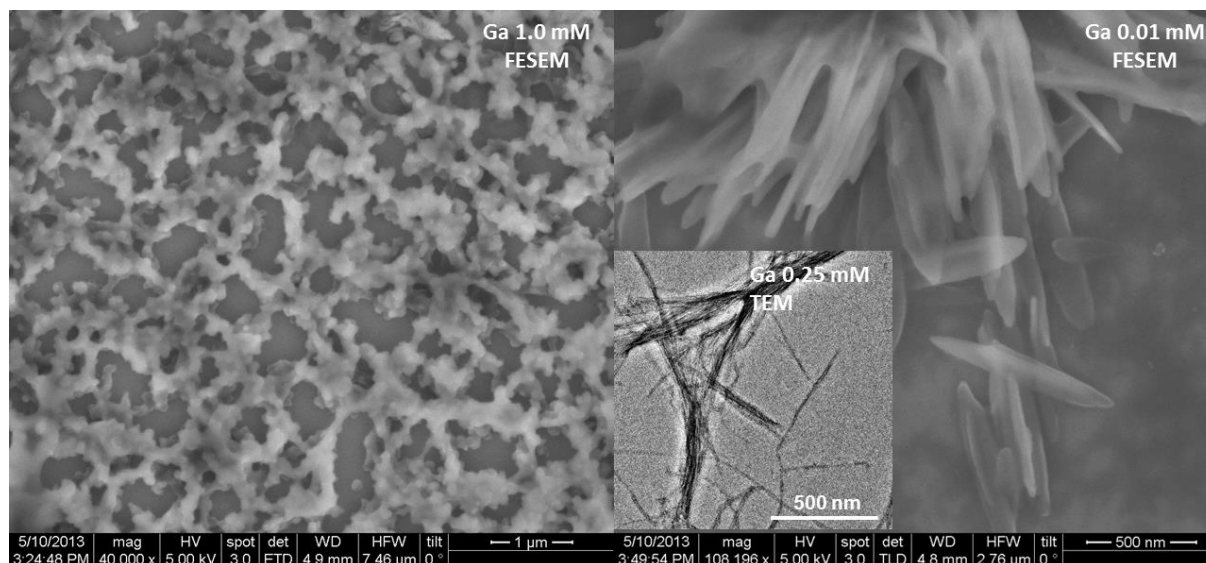


Abbildung 69: (Links) FESEM Aufnahmen des 1 mM  $\text{Ga}^{3+}$  supramolekularen Polymers, (rechts)  $\text{Ga}^{3+}$  supramolekulares Polymers bei 0.01 mM, (inset) TEM Aufnahme bei 0.25 mM.

In den letzten Abschnitten konnte zusammenfassend gezeigt werden, dass das Gallium(III) supramolekulare Polymer aus Strängen mit je 3 nm Dicke aufgebaut (TEM) ist (Abbildung 70). Diese Stränge lagern sich zu dickeren Strängen zusammen und bilden dabei ein verzweigtes Netzwerk (AFM, TEM, FESEM). Darüber hinaus nimmt die Verzweigung des supramolekularen Polymers weiter zu bzw. weist das Polymer eine große Oberfläche auf, was bei noch höheren Konzentrationen zur Gelierung des Polymers führt. Das bei höheren Konzentrationen entstehende Gallium(III) supramolekulare Polymer und die restlichen Metalle werden auf den folgenden Seiten diskutiert.

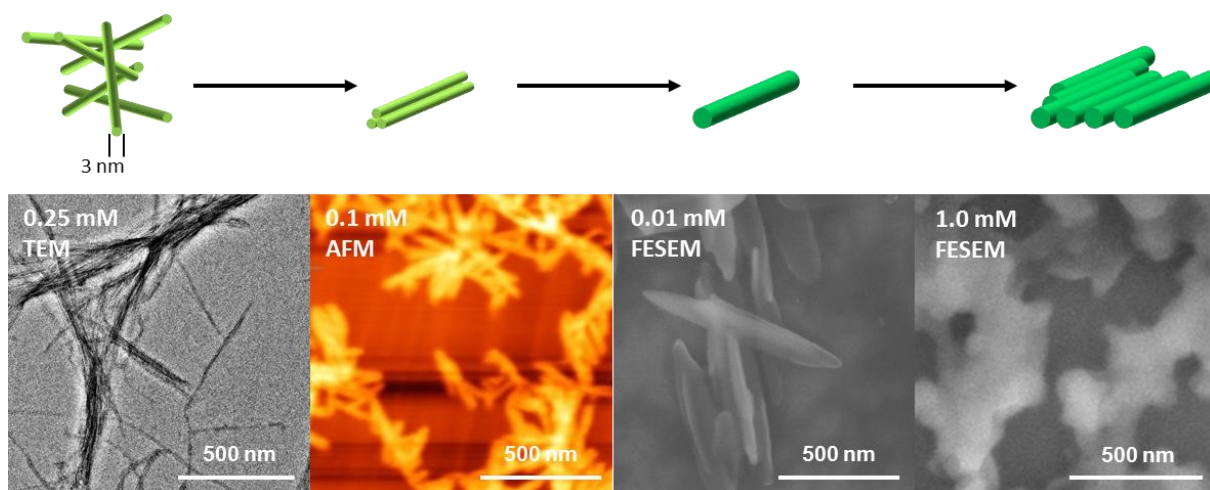


Abbildung 70: Übersicht zu den verschiedenen bildgebenden Verfahren (AFM, TEM, FESEM).

### 5.3.4 Bestimmung der rheologischen Eigenschaften des $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Ti}^{4+}$ supramolekularen Polymers

In Anlehnung an entsprechende AFM/TEM/FESEM Messungen, in denen schwammartige Strukturen und dichte Netzwerke zu erkennen waren, sollten sich bei entsprechend hohen Konzentrationen mit  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  supramolekulare Metallo-Gele bilden. Dazu wurden, nach der allgemeinen Vorschrift, entsprechende Konzentrationen von je 100 mM bezogen auf den Liganden angesetzt und die Base als Feststoff zugegeben. Es zeigte sich, dass einige Metallion/Ligand **2** Kombinationen bei 100 mM nicht löslich sind, demzufolge wurden diese Proben solange verdünnt, bis eine Lösung entstand. Erste Versuche zeigten, dass die Systeme einige Zeit brauchen, um in den „Gleichgewichtszustand“ zu gelangen, sodass alle Lösungen einen Tag bei Raumtemperatur stehen gelassen wurden, um eine Gelierung zu gewährleisten. Die Kombination  $\text{Ga}^{3+}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Ligand } 2$  löste sich bei 60 mM vollständig und bildete über Nacht ein hellbraunes, leicht trübes Gel. Die Kombination  $\text{Fe}^{3+}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Ligand } 2$  war bereits bei 100 mM gelöst und bildete ebenfalls über Nacht ein lilafarbenes Gel, lediglich die Kombination  $\text{Ti}^{4+}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Ligand } 2$  zeigte ein abweichendes Verhalten. Dieser Ansatz ging bei 80 mM vollständig in Lösung, ging jedoch auch bei längerer Standzeit über den Zustand einer viskosen gelborangen Flüssigkeit nicht hinaus. Weitere Untersuchungen ergaben, dass nicht nur das gewählte Metallion einen Einfluss auf die Gelierung ausübt, sondern auch die Wahl der deprotonierenden Base. Es konnte gezeigt werden, dass nicht alle Kombinationen von Metallionen ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) und



Basen ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) zur Gelierung des Materials führen bzw. die Sol/Gel-Übergangskonzentrationen stark variieren. Als Gel wurde der Zustand bei Raumtemperatur definiert, bei dem die gegebene Lösung in einem MS-Vial um  $180^\circ$  gedreht werden konnte, ohne dass das Gel umgehend in den Deckel lief ("stable to inversion of a test tube"-Methode).<sup>[123, 124]</sup> Die kleinste erreichbare Konzentration mit Gallium(III) ist die Kombination aus  $\text{Ga}^{3+}/\text{K}_2\text{CO}_3$ . Diese geliert noch bei einer Konzentration von 10 mM was 0.74  $\omega\%$  entspricht. Die kleinste Konzentration, die das Eisen(III) erreichen kann, liegt bei 30 mM (2.09  $\omega\%$ ) in der Kombination  $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Für Titan(IV) konnte eine Sol/Gel-Übergangskonzentration von 60 mM (4.00  $\omega\%$ ) für die Kombination  $\text{Ti}^{4+}/\text{Li}_2\text{CO}_3$  erreicht werden (Abbildung 71). Alle angegebenen Konzentrationen in mM beziehen sich auf den Liganden **2**. Der Massenanteil [ $\omega\%$ ] gibt wieder, wie viele Massenteile des 3:1-Komplexes, bezogen auf die Masse des Lösungsmittel (DMSO) gelieren können. Abweichend von den Ergebnissen für Lithium, Natrium, Kalium führte keiner der Kombinationen mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  zur Gelierung des Materials. Die beschriebenen Messdaten werden in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst. In grün sind die Metallion-Basen-Kombinationen markiert, die Gele bilden können bzw. in rot diese, die das nicht können. Es ist anzunehmen, dass das Cäsium(I) aufgrund seiner Größe mit den Metallionen in Konkurrenz tritt und die Bildung eines 3:1-Komplexes und somit auch die Gelierung verhindert.

**Tabelle 4:** Zusammenfassung der Gelierungsversuche in verschiedenen Metallion Base Kombinationen, Konzentrationen wo alles in Lösung gegangen ist, Minimum Konzentration für die Gelierung.

Metallion	Base	Gel/Sol-Übergang in mM	Lösungsmittelteil. pro Komplextteil.	Massenanteil Ligand in Lösung
<b>Ga<sup>3+</sup></b>	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	80	327	5.95 $\omega\%$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	X	X	X
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	10	2617	0.74 $\omega\%$
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	50	582	3.48 $\omega\%$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30	970	2.09 $\omega\%$
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	60	458	4.17 $\omega\%$
<b>Ti<sup>4+</sup></b>	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	60	502	4.00 $\omega\%$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	X	X	X
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	X	X	X

Kombinationen mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Base führten in keinem Fall zu einer Gelierung, Alle Angaben in mM beziehen sich nur auf den Liganden nicht auf den Komplex

Für jedes der Gele wird die Konzentration des Sol/Gel Übergangspunktes angegeben und der damit verbundene Massenanteil des Komplexes in Lösung. Um die Werte etwas detaillierter zu veranschaulichen, wird hier ein Wert angegeben, der widerspiegelt, wie viele Lösungsmittel-Teilchen pro Komplexeilchen (3:1-Komplex) zum Gel gebunden werden können <sup>[125]</sup>. Das bedeutet beispielsweise für die Kombination von Gallium(III)/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ligand **2** (10 mM, 0.74 ω%), das ein 3:1-Komplexeilchen (Ga(Ligand)<sub>3</sub>) ca. 2617 Teilchen des Lösungsmittels (DMF) als Gel bindet.

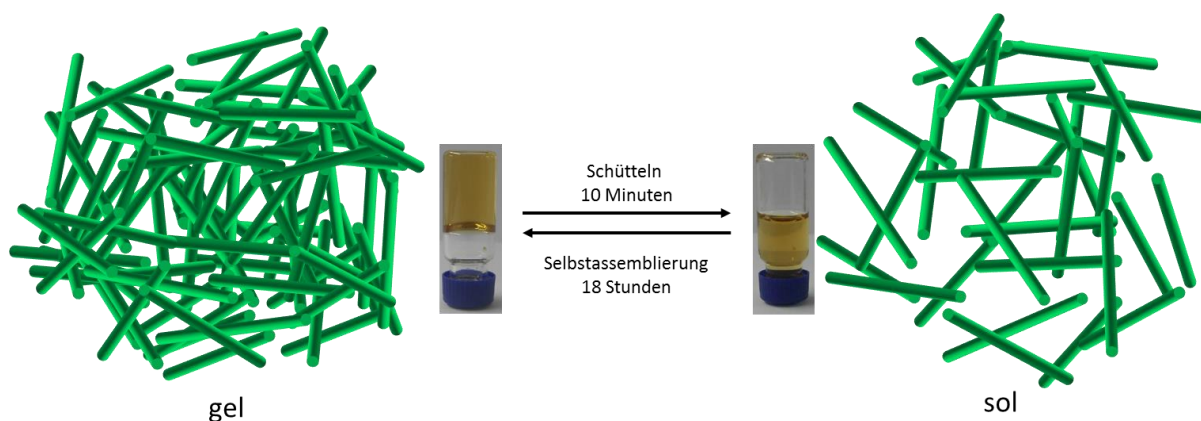


Abbildung 71: Gelierte Metallion/Base Kombinationen, Links Ga<sup>3+</sup>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mitte Fe<sup>3+</sup>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Rechts Ti<sup>4+</sup>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Auf den folgenden Seiten wird die Kombination Gallium(III)/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ligand **2**, die die aussagekräftigste AFM bzw. TEM-Aufnahmen lieferte und die kleinste erreichbare Sol/Gel-Übergangskonzentration aufwies, näher auf Stabilität, rheologisches Verhalten und Schaltbarkeit untersucht.

#### 5.3.4.1 Stabilität/rheologisches Verhalten und Schaltbarkeit des Ga<sup>3+</sup> supramolekularen Gels

Wie bei vielen bekannten Gelen nimmt die Viskosität des Gallium(III)-Gels beim Schütteln ab (scherverdünnend, engl. *shear thinning*). Was genauer betrachtet bedeutet, dass das Material vom Gel-Zustand in den Sol-Zustand übergeht. Bemerkenswert dabei ist, dass die Rückbildung des Gels einen Zeitraum von mindestens 18 Stunden in Anspruch nimmt. Dieser außerordentlich langsame Prozess deutet darauf hin, dass die Kinetik der Gelierung gehemmt wird (Abbildung 72). Das äußert sich unter anderem darin, dass sich nach beispielsweise 6 Stunden Ruhephase zwar ein Gel gebildet hat, dieses allerdings schon rein optisch schwächer ist als das gleiche Gel mit einer Ruhephase von 12 Stunden bzw. 18 Stunden.



**Abbildung 72:** Schematische Darstellung des Sol-Gel Übergangs induziert durch die Relaxation des Sols bzw. die Anregung des Gels (schütteln).

In vorherigen Untersuchungen konnte bewiesen werden, dass das Polymernetzwerk aus Strängen besteht, die aus kleineren Strängen aufgebaut sind. Das deutet darauf hin, dass die Ausbildung dieser Strangbündel ein langsamer Prozess ist und damit unmittelbar einen Einfluss auf die Gelierungszeit hat. Die Neuordnung der Stränge scheint somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein. Unter Berücksichtigung, dass ein analoges Gemisch aus Gallium(III)/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ligand **1** weder ein stabiles Netzwerk noch ein Gel bilden kann, liegt es nahe, dass die Struktur des Liganden entscheidend für die Gelbildung ist. Da der einzige Unterschied beider Liganden eine Ester- bzw. Amid-Gruppe ausmacht, liegt außerdem nahe, dass die Wechselwirkung, die die Bündel von Strängen zusammenhält, eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Wasserstoffatomen der Amid-Gruppe und dem Carbonyl-Sauerstoff des Nachbarstrangs sein muss. Diese Art der Wechselwirkung kann für das Vergleichsmolekül nicht postuliert werden bzw. kommen hier nur abstoßende Wechselwirkungen zum Tragen. (Abbildung 73, oben). Mit anderen Worten, entlang des Einzelstrangs bilden sich Wasserstoffbrücken-bindungen zum Nachbarstrang aus, was eine Bündelung der Stränge zu größeren Strängen (3\*n nm) begünstigt. Die entstehenden, dickeren Stränge treten dabei abermals in Wechselwirkung und bilden ferner das Gel (Abbildung 73, unten).

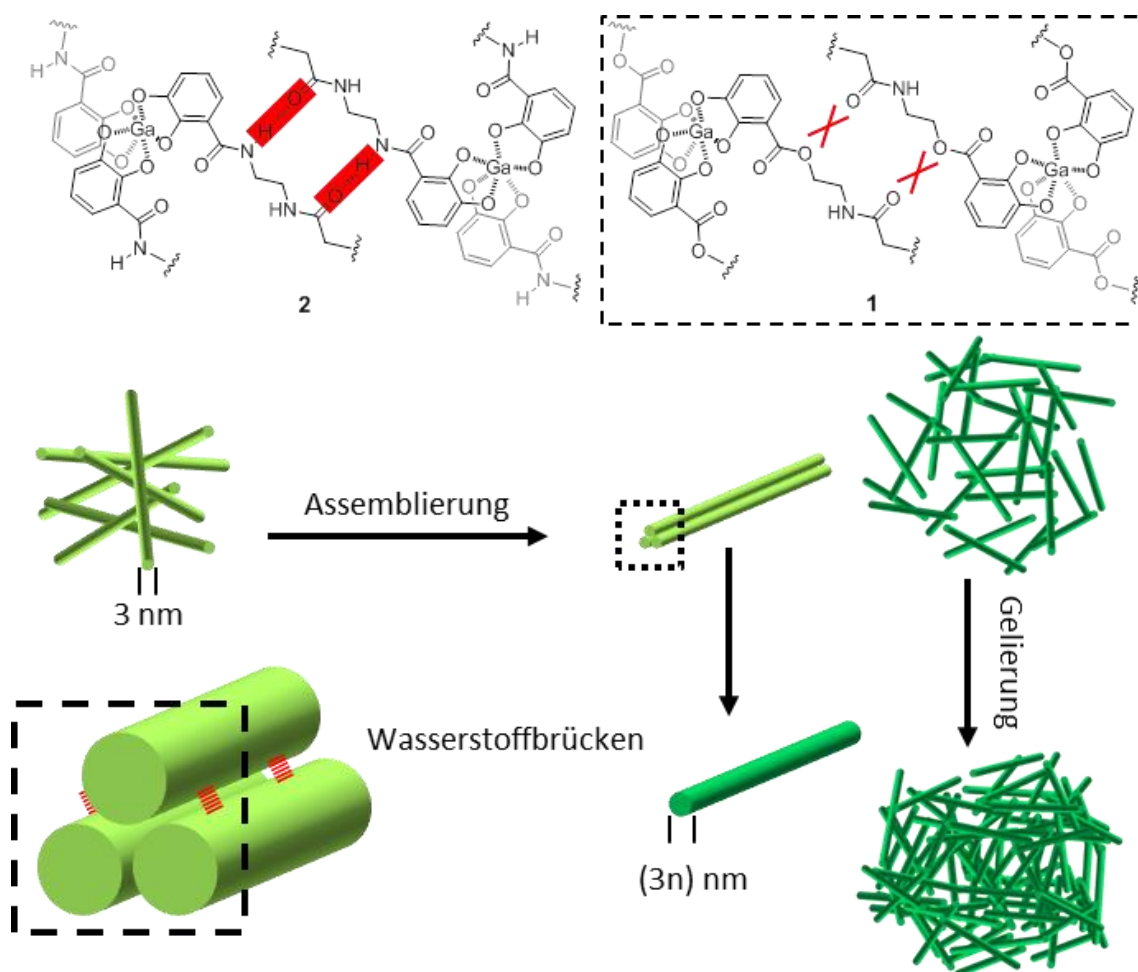


Abbildung 73: (oben) Schematischer Ablauf der Gelierung vom Einzel Strang bis zum fertigen Gel, (unten) Schematische Darstellung der für die Bündelung verantwortlicher Wasserstoffbrückenbindungen in Gegenüberstellung zum Vergleichsmolekül 1.

Das 60 mM Gallium(III)-Gel zeichnet sich durch eine hohe thermische Stabilität mit einer Sol-Gel-Übergangstemperatur von 125 °C im Lösemittel DMF (Sdp. DMF 153 °C) aus, was durch dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, Graph im Anhang) bestimmt wurde. Darüber hinaus ist es stabil gegenüber Ultraschall. In Übereinstimmung mit den postulierten Wasserstoffbrückenbindungen nimmt die Stabilität des Gels durch den Einfluss von Wasser ab. Der negative Einfluss von Wasser auf die Gelstabilität lässt sich darauf zurückführen, dass der negativ polarisierte Sauerstoff des Wasser mit den postulierten Wasserstoffbrückenbindungsstellen der Polymerstränge in Wechselwirkung treten und dadurch die Struktur bzw. Stabilität des Gels gestört wird. Zur näheren Bestimmung der makroskopischen Eigenschaften wurden rheologische Analysen mit einem handelsüblichen Gerät der Firma Anton Paar unter Verwendung einer Platte-Platte Geometrie durchgeführt. Zur Vereinfachung wird zunächst von einer komplexen

Viskosität gesprochen, die sich aus den beiden dynamischen Moduli  $G'$  (storage modulus) und  $G''$  (loss modulus) zusammensetzt. Die komplexe Viskosität [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ] wird gegen die Frequenz [ $\text{rad/s}$ ] bei konstanter Deformation [ $\text{strain } \%$ ] gemessen bzw. aufgetragen. Erwartungsgemäß nimmt die komplexe Viskosität zunächst mit steigender Frequenz ab, da die Wechselwirkungen zwischen den dicken Polymersträngen abnehmen. Dieser Verlauf der Kurve folgt dem Verhalten, welches bei Scherverdünnung zu erwarten ist (Abbildung 74 rote Kurve). Unerwarteter Weise nimmt die komplexe Viskosität ab einer Frequenz von ca. 100  $\text{rad/s}$  wieder zu, was dem hinteren Teil einer Scherverdickung entsprechen würde (Abbildung 70, grüne Kurve). Dieser Effekt kann darauf zurückzuführen sein, dass sich die dicken Polymerstränge ( $3 \cdot n \text{ nm}$ ) durch Überwindung der Wasserstoffbrückenbindung aufspalten, woraus folgt, dass pro Volumen die Polymerstränge mehr Raum einnehmen müssen, wodurch die Polymerstränge bei steigender Frequenz vermehrt aneinander stoßen und die Viskosität zunimmt.

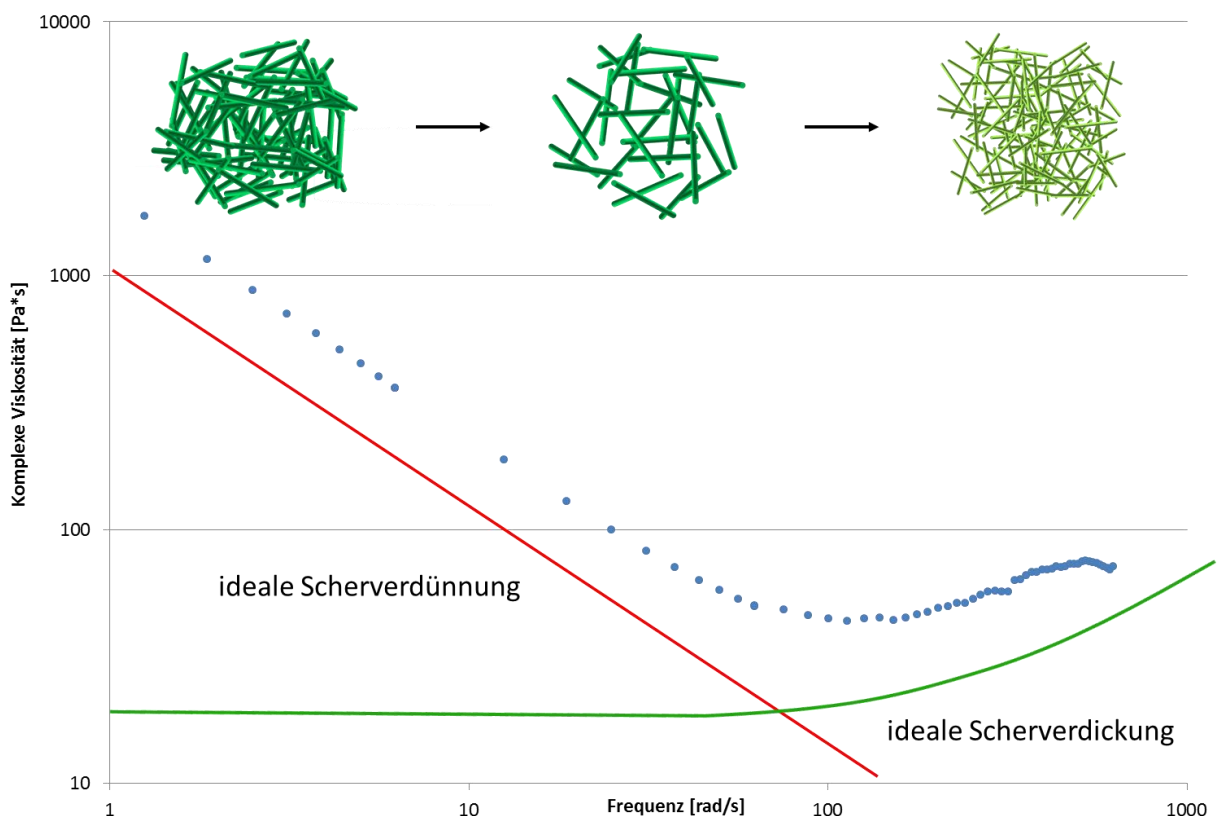


Abbildung 74: Graphische Darstellung der komplexen Viskosität ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) gegen die Frequenz ( $\text{rad/s}$ ), (blau) gemessener Kurvenverlauf bei konstanter Deformation (54 mM, 0.1 strain %), (rot) ideal scherverdünnendes Verhalten, (grün) ideal scherverdickendes Verhalten.

Alternativ kann jedoch auch angenommen werden, dass sich, aufgrund des geringen strains (0.1 %), die dicken Stränge ( $3 \cdot n$  nm) nicht aufspalten sondern lediglich die vermehrten Stöße zwischen den Strängen für die Viskositäts-erhöhung verantwortlich sind. Eine weitere wichtige Auf-  
 tragung ist die Gegenüberstellung des  $G'$  Speichermoduls [Pa] (storage modulus) und des  $G''$  Verlustmoduls [Pa] (loss modulus) bei konstanter Deformation (0.1 % strain) und steigender Frequenz. Das Speichermodul repräsentiert den elastischen Anteil des Materials und ist proportional zum Anteil der Deformationsenergie, die im Material gespeichert und nach Entlastung wieder aus dem Material gewonnen werden kann. Das Verlustmodul spiegelt den viskosen Anteil des Materials wieder und entspricht der Energie, die durch innere Reibung verloren geht. Aus dem Verhältnis von  $G''/G'$  berechnet sich der Verlustfaktor  $\tan\delta$ . Dieser gibt das Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil einer Substanz wieder. Abbildung 75 zeigt die entsprechende Auftragung des Speichermoduls/Verlustmoduls gegen die Frequenz [rad/s] bei konstanter Deformation des  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekularen Gels (54 mM).

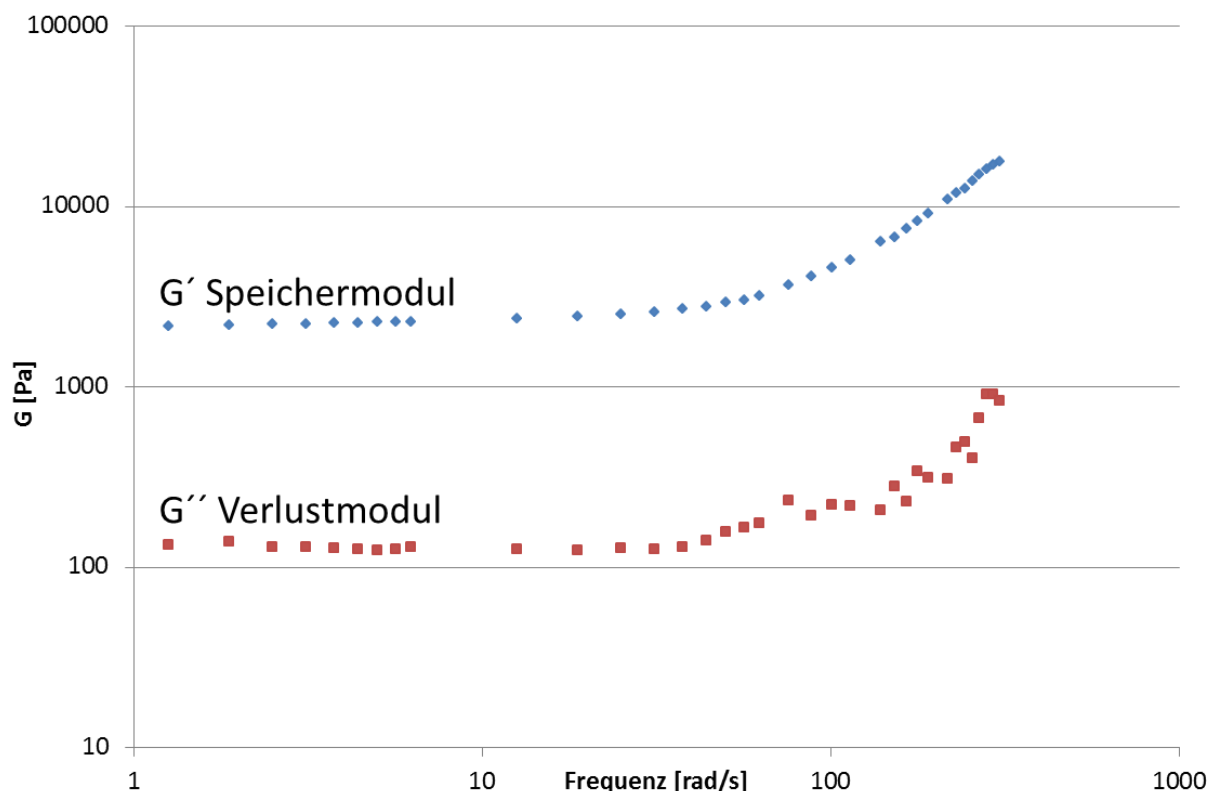


Abbildung 75: Darstellung des Speichermoduls ( $G'$ ) und des Verlustmoduls ( $G''$ ) gegen die Frequenz [rad/s] bei 54 mM ( $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulare Polymer).

---

Aus der Abbildung lässt sich entnehmen, dass  $G'$  und  $G''$  im unteren Frequenzbereich ( $< 31.4 \text{ rad/s}$ ) zueinander parallel verlaufen was bedeutet, dass die beiden Parameter in dem Bereich unabhängig voneinander sind bzw. das Gel keine strukturelle Änderung erfährt. Die Höhe der gemessenen Werte für  $G'$  und  $G''$  geben dabei einen direkten Hinweis auf die allgemeine Stabilität des Gels. Der Vergleich zu anderen, ähnlichen Molekülen, ist allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da oftmals Konzentration und Lösungsmittel nicht identisch sind. Dennoch soll an dieser Stelle das  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulare Polymer eingeordnet werden. Andere, von Schmuck et al. entwickelten supramolekulare Polymere, die nur auf dem Guanidiniocarbonylpyrrolcarboxylat (Bindungsmotiv, Zwitterion) basieren, besitzen eine wesentliche höhere Stabilität gegenüber Stress. Beispielhaft ist hier das von Yoske Hisamsatsu synthetisierte Vierfach-Zwitterion zu nennen, welches bei 10 Hz ( $62.8 \text{ rad/s}$ ) und 0.1 % strain in DMSO einen Wert 16,000 Pa für  $G'$  ausweist. Der Wert liegt im Vergleich zum  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekularen Polymer ca. 10-mal höher ist. [126] Darüber hinaus gibt es vergleichsweise wenige, auf Catechol-Metallion basierende Gele bzw. variieren die Werte von  $G'$  zwischen 101 und 104 Pa. [127-129] Ferner folgt daraus, dass sich das in dieser Arbeit diskutierte  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulare Gel in den Mittleren-Stabilitätsbereich einordnen lässt. In Bezug auf andere Metallo-supramolekulare Gele, die auf anderen Systemen basieren, ist es relativ dazu gesehen eher schwach. Für den Frequenzbereich ( $< 31.4 \text{ rad/s}$ ), in dem  $G'$  und  $G''$  parallel verlaufen, lässt sich die sogenannte Steifigkeit „stiffness“ für eine bestimmte Frequenz [ $\text{rad/s}$ ] berechnen. Die Steifigkeit gibt dabei das Verhältnis von Verlustmodul und Speichermodul wieder bzw. bedeutet eine hohe Steifigkeit, dass wenig Energie durch innere Reibung verloren geht. So lässt sich berechnen, dass die Steifigkeit für das  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulare Gel (54 mM, 0.1 %strain) zwischen 1  $\text{rad/s}$  und 10  $\text{rad/s}$  Durchschnittlich bei 19.9 liegt. Erst ab einer Frequenz von 31.4  $\text{rad/s}$  beginnen die Kurven zu steigen. Das bedeutet, dass sich das Verhältnis vom elastischen Anteil zum viskosen Anteil ändert bzw. die anliegende Deformation einen Effekt auf das Gel hat. Für das nächste Experiment wird diese Frequenz konstant gehalten (31.4  $\text{rad/s}$ ) und die Deformation (strain %) so lange erhöht, bis das Gel in den Sol-Zustand übergeht (Abbildung 76). Zur Auswertung der Messdaten werden Verlustmodul und Speichermodul gegen die Deformation (strain %) aufgetragen. Es zeigt sich, dass  $G'$  und  $G''$  bei kleinen Deformationen ( $< 2 \text{ % strain}$ ) unabhängig voneinander sind oder anders gesagt, die Struktur des Gels nicht beeinflusst wird. In dem Fall wird dieser



Bereich als linear-viskoelastischen Bereich (LVE-Bereich, grün) bezeichnet. Darüber hinaus kann anhand der Abbildung 76 der kritische strain ermittelt werden. Dazu werden zwei Tangenten an das Speichermodul angelegt, wobei die erste Tangente entlang des LVE-Bereichs verläuft und die zweite Tangente an den unteren Teil des Kurvenabfalls angelegt wird. Senkrecht zum resultierenden Schnittpunkt befindet sich der kritische strain von 8%.

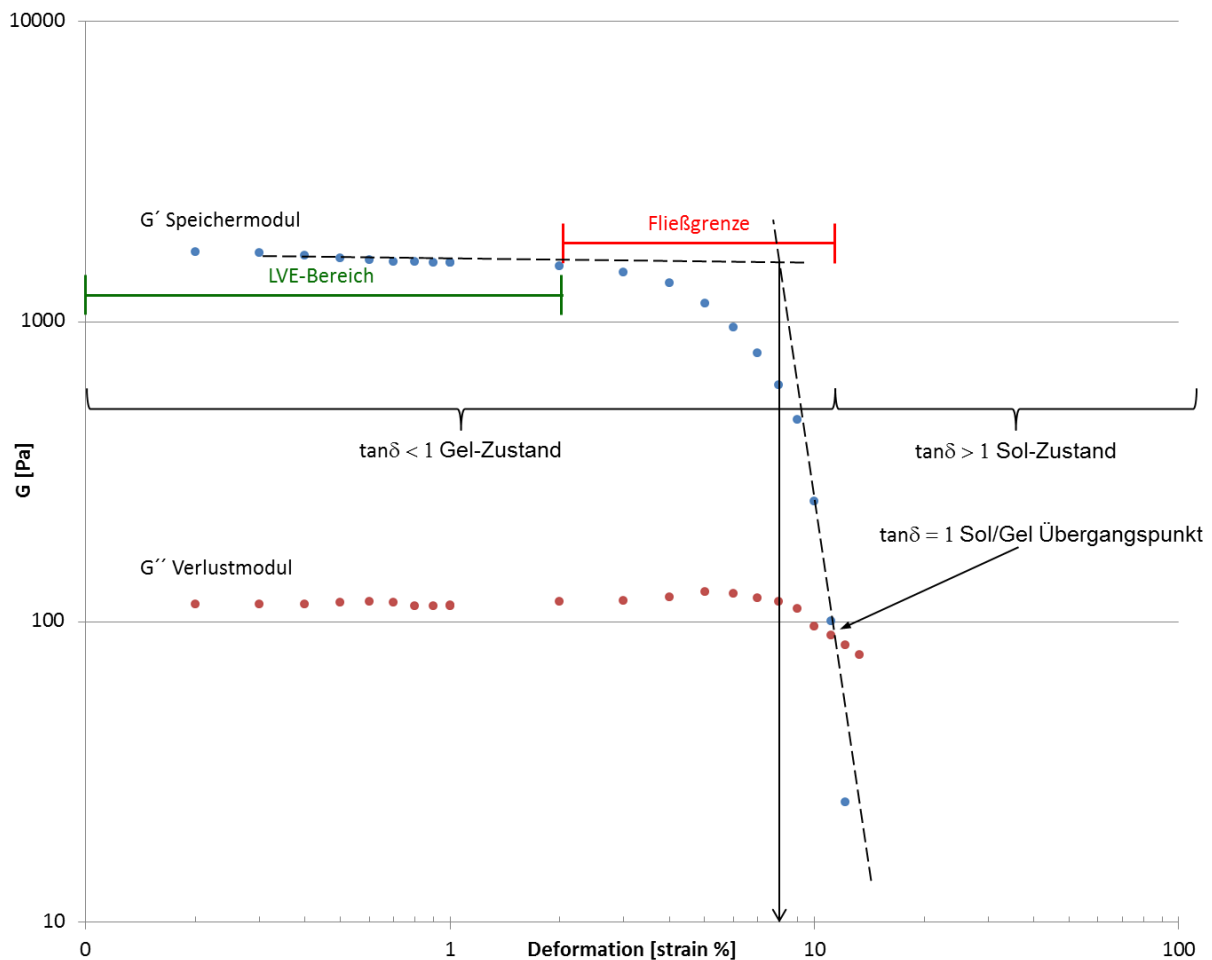


Abbildung 76: Graphische Darstellung des Speichermoduls ( $G'$ ) und des Verlustmoduls ( $G''$ ) gegen die Deformation (strain %) bei 54 mM ( $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulare Polymer).

Sobald das Gel weiter belastet wird, nimmt das Speichermodul ( $G'$ ) schnell ab bzw. endet der LVE-Bereich und die Fließgrenze (rot) beginnt. Innerhalb dieser Grenze beginnt der viskose Anteil ( $G''$ ) den elastischen Anteil ( $G'$ ) zu überwiegen und das Gel geht in den Sol-Zustand über. Die Fließgrenze endet am Sol/Gel-Übergangspunkt ( $G' = G''$ ). Ab diesem Punkt überwiegt der viskose Anteil ( $G''$ ) den elastischen Anteil ( $G'$ ) bzw. ist das Gel vollständig in das Sol-Zustand übergegangen. In weiteren Experimenten sollte die Schaltung zwischen Gel- und Sol-Zustand mittels



Säuren und Basen untersucht werden. Dazu wurden 50 mM Gallium(III)-Gel 5 Äquivalente verd. Salzsäure gegeben, wodurch das Gel unmittelbar in den Sol-Zustand überging. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass das Zwitterion protoniert und der zwitterionische Charakter verloren geht oder dass die phenolischen OH-Gruppen protoniert und das Gallium(III) aus dem Komplex verdrängt wird. Beide Vorgänge führen dazu, dass das Gel in den Sol-Zustand übergeht. Im folgenden Schritt sollten entsprechende äquivalente Kaliumcarbonat zugegeben und damit eine erneute Gelierung induziert werden. Dabei zeigte sich, dass das Gallium(III)-supramolekulare Gel mit Säuren (verd. HCl) in den Sol-Zustand überführt werden kann, jedoch die ursprüngliche Gel-Form durch Zugabe entsprechender Mengen an Base nicht wieder einnehmen kann (Abbildung 77). Die ursprüngliche These, dass 2.5 eq Kaliumcarbonat als Base nicht ausreichend waren, konnte widerlegt werden, da auch der Einsatz von mehr bzw. auch anderen Basen wie KOH oder  $\text{NEt}_3$  nicht zur erneuten Gelierung des Materials führten.

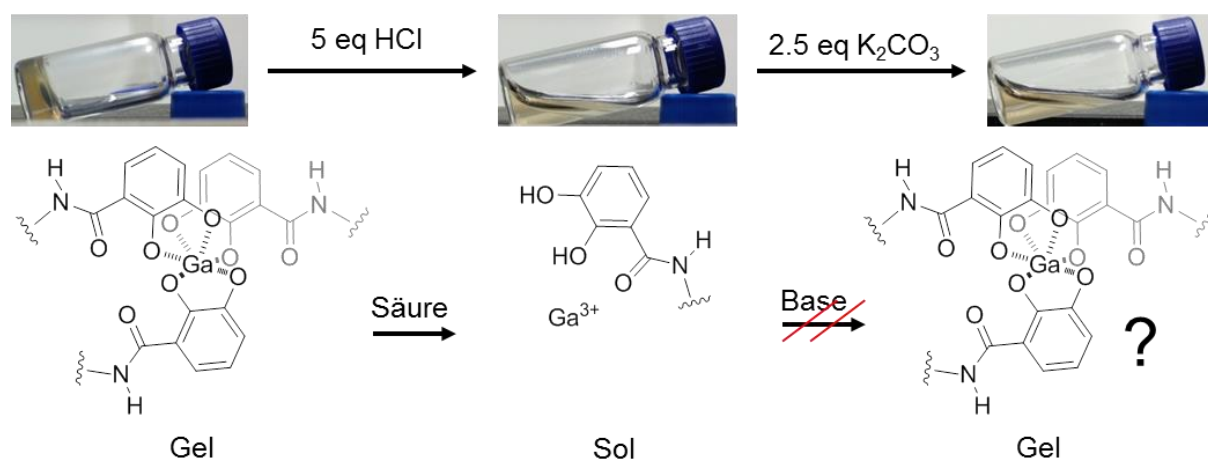
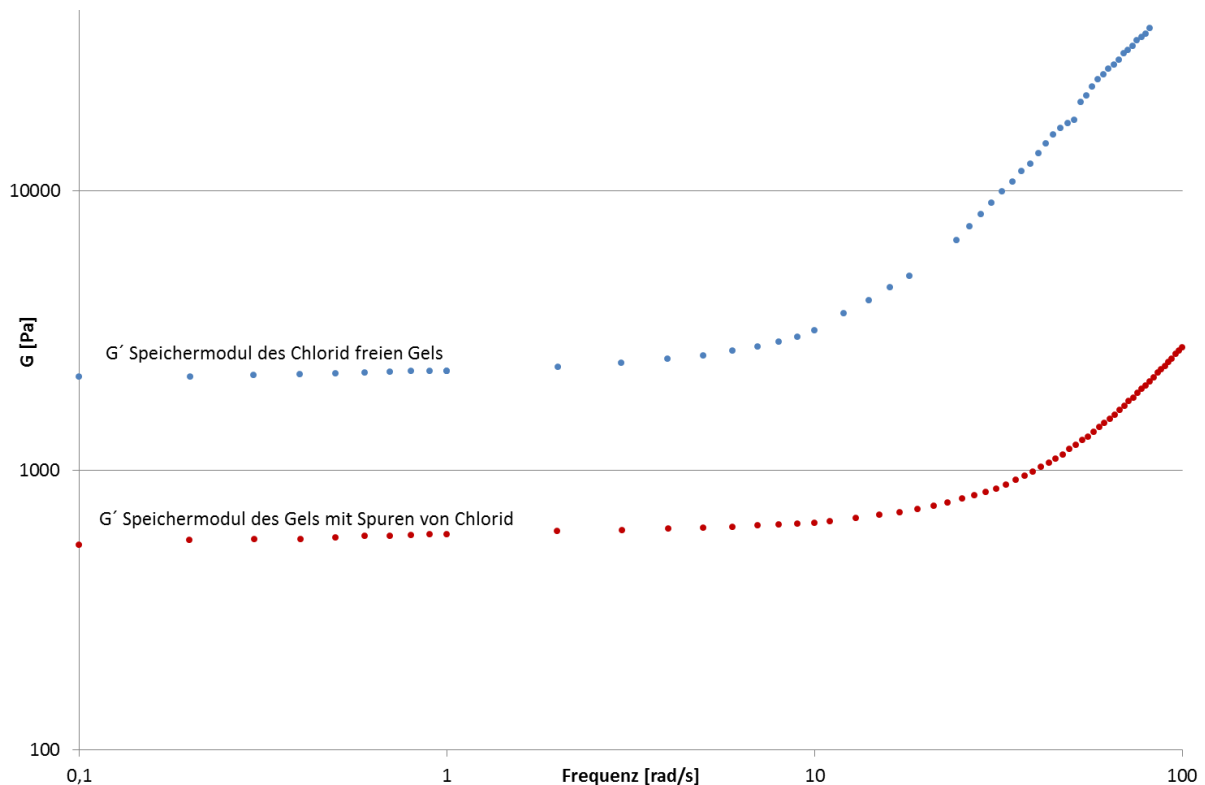


Abbildung 77: Schaltung eines 50 mM  $\text{Ga}^{3+}$ -Gels mit Säure und Base, schematische Darstellung der pH-Schaltung des supramolekularen Gels (50 mM).

Da zur Überführung des Gels in den Sol-Zustand nur HCl zugegeben wurde, lag es nahe, dass entweder die Chloridionen oder das durch HCl eingebrachte Wasser das Gel störten. In vorangegangenen Untersuchungen konnte zwar gezeigt werden, dass Wasser das Gel schwächt, jedoch derartig geringe Mengen die Gelierung nicht verhindern. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die Chloridionen die Rückschaltung signifikant beeinflussen. Durch die pH-Wert-Justierung beim Ausfällen des Zwitterions (Einsatz von 0.1 mM HCl) werden geringe Mengen Chloridionen in das

Material eingetragen, was den Verdacht des negativen Einfluss von Chloridionen erhärtet. Es konnte bewiesen werden, dass schon der Einsatz geringster Mengen HCl bzw. Chloridionen das Gel empfindlich destabilisiert (Abbildung 78). Die Werte aus der Auftragung des Speichermoduls ( $G'$ ) eines Chloridionen-freien Gels (blau, 54 mM) und eines Gels mit Spuren von Chloridionen (rot, 54 mM) zeigen, dass das Chloridionen-freie Gel eine vierfach höhere Stabilität aufweist als das Gel, welches Spuren von Chloridionen enthält.



**Abbildung 78:** Auftragung der Speichermodule des Chloridionen-freien Gels (blau) und des Gels mit Spuren von Chloridionen.

In Übereinstimmung mit der Literatur (Abbildung 82) liegen erste Vermutungen nahe, dass das Chloridionen an der Komplexierung teilnehmen können, wodurch ein Ligand aus dem 3:1-Komplex verdrängt werden würde. Das bedeutet ferner, dass auch, wenn nur wenige Chloridionen sich in Lösung befinden, das Polymernetzwerk insoweit gestört bzw. gehemmt wird, dass die Gelierung des Materials nicht mehr stattfinden kann. Im folgenden Abschnitt wird daher der Einfluss des Chloridions näher diskutiert.

#### 5.3.4.1.1 Untersuchungen des $\text{Ga}^{3+}/\text{K}_2\text{CO}_3$ supramolekularen Polymers unter Einfluss von Chloridionen

Im ersten Schritt der Untersuchung des Einflusses von Chloridionen muss geklärt werden, ob Chloridionen die Struktur des zwitterionischen Liganden **2** verändern. Dazu wurde die Vorstufe **32** mit halbkonzentrierter HCl umgesalzen und im Folgenden der pH-Wert auf 6.3 eingestellt bzw. das Zwitterion ausgefällt. Die Gegenüberstellung beider Zwitterionen zeigt, dass keine Verschiebung der NMR Signale stattfindet, weder die des Zwitterions noch die der aromatischen oder die des Pyrrols.

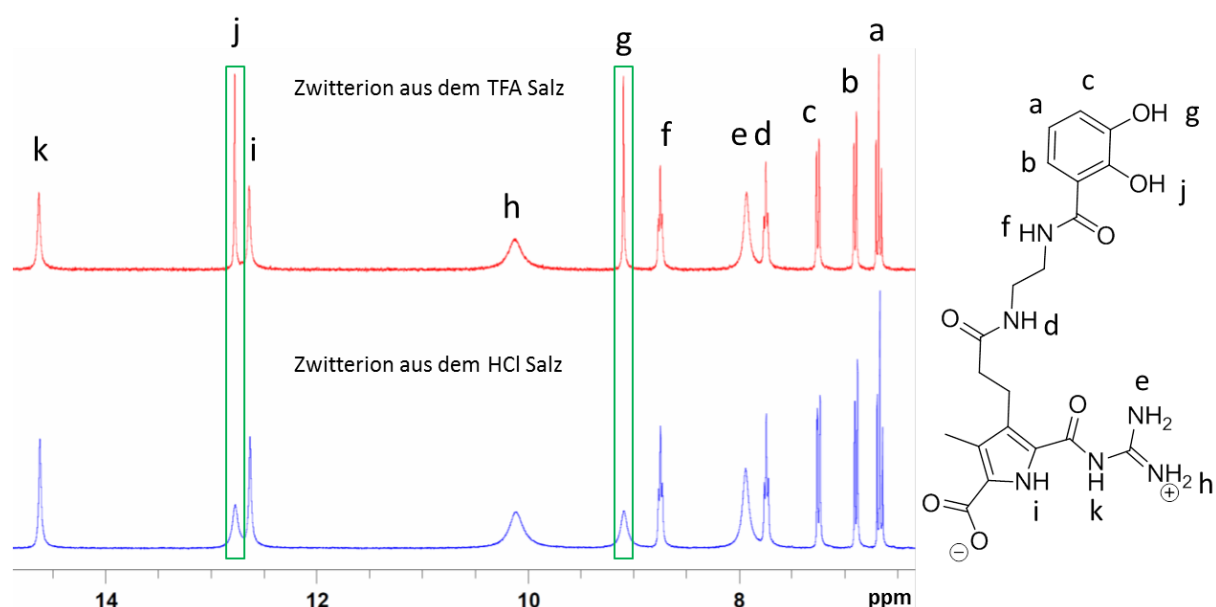


Abbildung 79:  $^1\text{H}$ -NMR Vergleich der Zwitterionen **2** aus dem TFA-Salz und dem HCl-Salz, (links) Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale.

Bei näherer Betrachtung konnte festgestellt werden, dass sich die Peaks der phenolischen OH-Gruppen, im Vergleich zu denen des Zwitterions, aus dem TFA Salz (Abbildung 79, grüner Kasten) verbreitert haben. Das deutet darauf hin, dass ein intermolekularer Protonenaustausch stattfindet und schlussfolgernd das Zwitterion über seine OH-Gruppen mit dem Chloridion in Wechselwirkung tritt und eine Art Komplexierung stattfindet bzw. in das Gel eingetragen werden könnte. Liegt die Vermutung nahe, dass das Chloridion einen Einfluss auf die Komplexierung haben muss bzw. sollte das anhand der AFM-Aufnahmen ersichtlich sein.

Dementsprechend zeigt Abbildung 80 eine Gegenüberstellung zweier supra-molekularer Polymere, die aus dem Zwitterion **2** hergestellt wurden. Links im Bild zu sehen ist das entstehende Gallium(III) supra-molekulare Polymer unter Einfluss von Chloridionen und rechts das Gallium(III) supra-molekulare Polymer, was aus dem Chloridionen freien Material hergestellt wurde, dargestellt. Das Chloridionen-freie Polymer bildet das bereits besprochene Polymernetzwerk, wohingegen das Polymer, welches Chloridionen enthält, eine vollkommen andere Struktur ausbildet.

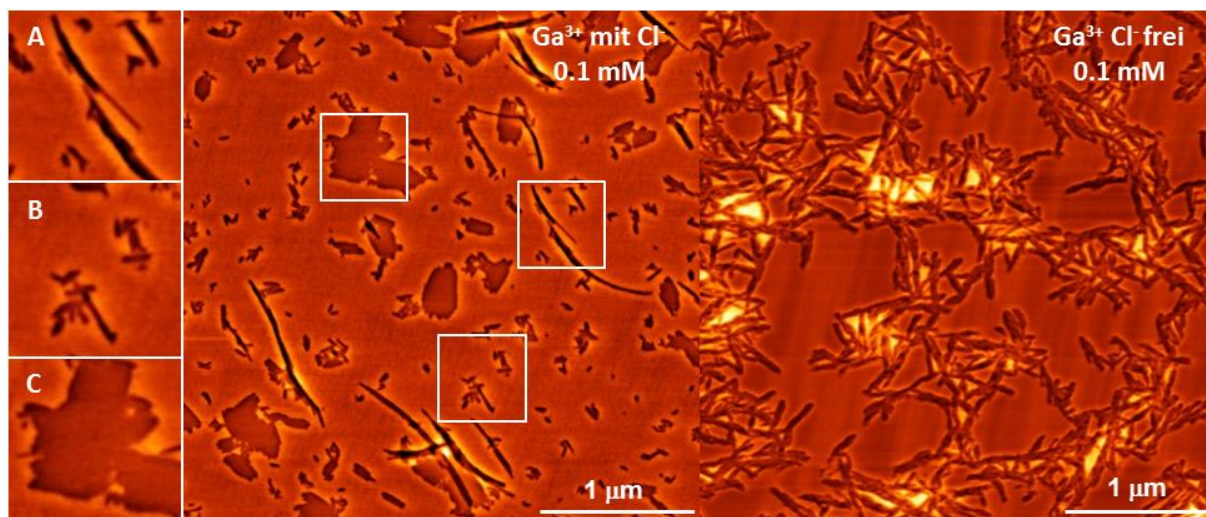


Abbildung 80: Gegenüberstellung beider Lösungen gleicher Konzentration (0.1 mM) unter dem Einfluss von Chloridionen, (links)  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulare Polymer unter Einfluss von Chloridionen. (rechts)  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulares Polymer ohne Chloridionen, (inset) Vergrößerung der verschiedenen Strukturen (A, B, C).

Es sind Polymerstränge (Abbildung 80, A) mit einer Länge zwischen 440 und 1100 nm und mit einer Höhe von 1.34 bis 1.71 nm zu erkennen. Analog zum Chloridionen freien Polymer sind die Stränge aus kleineren Strängen aufgebaut. Darüber hinaus bilden sich Stäbchen mit Höhen zwischen 1.58 und 1.88 nm, was annähernd in der Größenordnung der entsprechenden Stränge liegt. Aufgrund dieses Höhenprofils kann angenommen werden, dass die entstehenden Polymerstränge aus diesen Stäbchen aufgebaut sind. Des Weiteren bilden sich Flächen mit einer Höhe von ca. 3 nm, was ungefähr der doppelten Stäbchenhöhe entspricht (zwei Stäbchenlagen). Abbildung 81 verdeutlicht die verschiedenen Assemblierungs-Formen des supra-molekularen Materials.

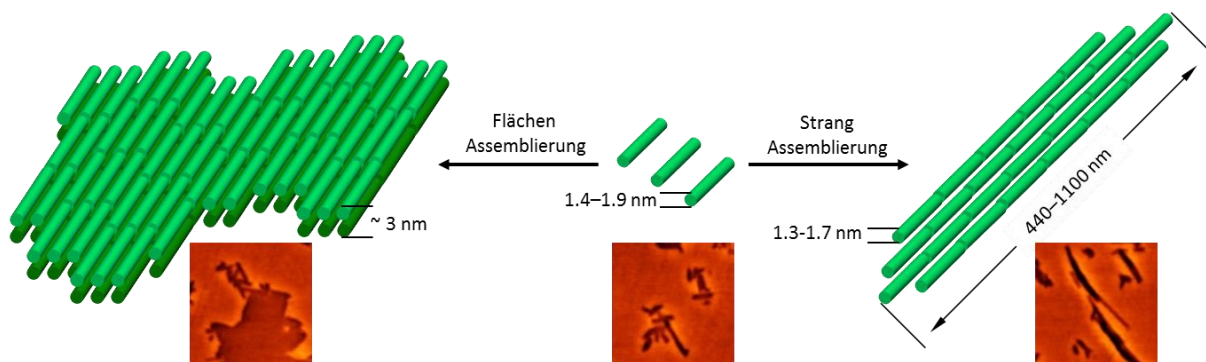


Abbildung 81: Schematische Darstellung der verschiedenen Assemblierungsmöglichkeiten des  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekularen Polymers.

Wie im vorherigen Teil bereits erwähnt, muss das Chloridion an der Komplexbildung teilnehmen, da der Komplex soweit verändert wird, dass die Bildung eines 3:1-Komplexes inhibiert wird. Die Literatur deutet darauf hin, dass das Chloridion bzw. generell Halogenide mit Gallium(III) in Wechselwirkung treten können, was bedeutet, dass eine oder mehrere Koordinationsstellen blockiert werden. Dadurch wird die Bildung eines 3:1-Komplexes verhindert. <sup>[126-132]</sup> Abbildung 82 zeigt einige literaturbekannte Beispiele, welche die Koordination von Halogeniden mit Gallium(III) verdeutlichen.

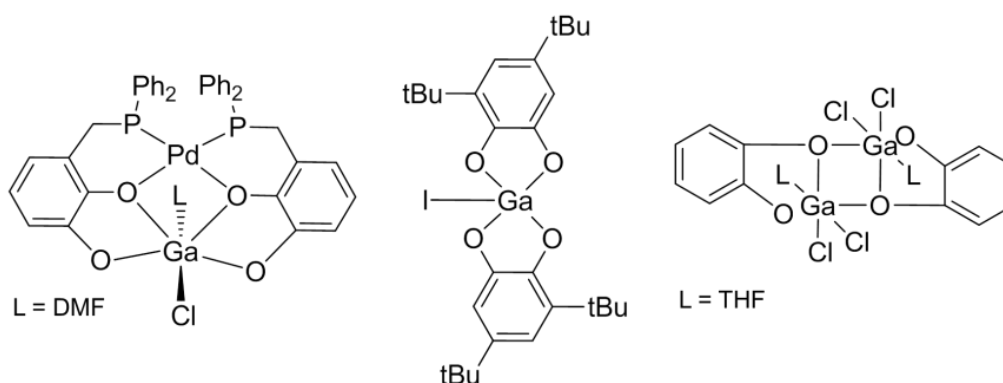


Abbildung 82: Literaturbekannte Beispiele der Wechselwirkung von Halogenide mit Gallium(III) bzw. die Verhinderung einer 3:1-Komplexbildung.

Anhand der Literaturangaben könnte gedeutet werden, dass ein oder zwei Koordinationsstellen am Gallium(III) des supramolekularen Polymers mit Chloridionen blockiert sind, wodurch sich nur noch ein 2:1-Komplex mit dem Liganden 2 bilden kann. Die Ergebnisse des NMR-Experiments ergeben für den Gallium(III)-Komplex einen doppelten Signalsatz, was ebenfalls darauf hindeutet, dass sich entsprechend der Literatur ein 2:1-Komplex bildet. Darüber hinaus liegt es nahe,

dass es sich dabei um einen *syn*- und einen *anti*-Komplex handeln muss. Beim *syn*-Komplex zeigen alle Liganden in dieselbe Richtung, wohingegen beim *anti*-Komplex einer der Liganden in die entgegengesetzte Richtung zeigt. Abbildung 83 verdeutlicht den Vergleich des gemessenen NMR für den 2:1- Gallium(III) Komplex und den unkomplexierten Liganden 2.

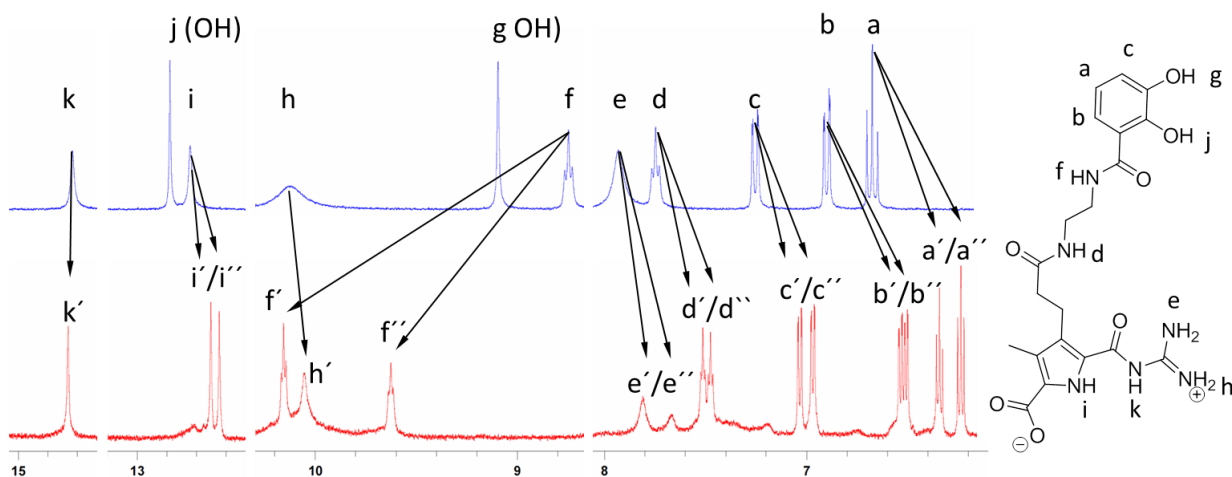


Abbildung 83: Vergleich des unkomplexierten Liganden 2 und des  $\text{Ga}^{3+}$  2:1- Komplex.

Die phenolischen OH-Gruppen sind durch die Deprotonierung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verschwunden und durch die Komplexbildung bildet sich ein doppelter Signalsatz für die aromatischen Signale des Catechols (a, b, c). Etwas unerwarteter ist, dass sich die übrigen Wasserstoffsignale ebenfalls verdoppeln, obwohl sie an der Komplexbildung nicht unmittelbar beteiligt sind. So zeigt sich, dass sich die *NH*-Gruppen des Linkers (f und d) sowie einzelne Signale der zwitterionischen Komponente (i und e) ebenfalls verdoppeln. Die, sich signifikant verbreiterten  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Linkers bzw.  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Pyrrols sind hier nicht dargestellt. Das, für das Zwitterion charakteristische Signal k sowie das protonierte Guanidinium (h,  $\text{NH}_2^+$ ) verdoppeln sich während der Komplexbildung nicht, was darauf hindeutet, dass die chemische Umgebung für diese Protonen im *syn*- sowie im *anti*-Komplex identisch sind, hinsichtlich der starken Zwitterionischen-Ionenpaar-Bindung. Analog zum 3:1-Komplex findet für den 2:1-Komplex ebenfalls eine Wechselwirkung (Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen den Carbonylsauerstoffen und den *NH*-Gruppen entlang des Linkers statt. Das führt dazu, dass die Änderung der chemischen Umgebung durch Bildung von *syn* und *anti* so groß ist, dass sich doppelte Signale für alle Wasserstoffe erwarten lassen (Abbildung 84).



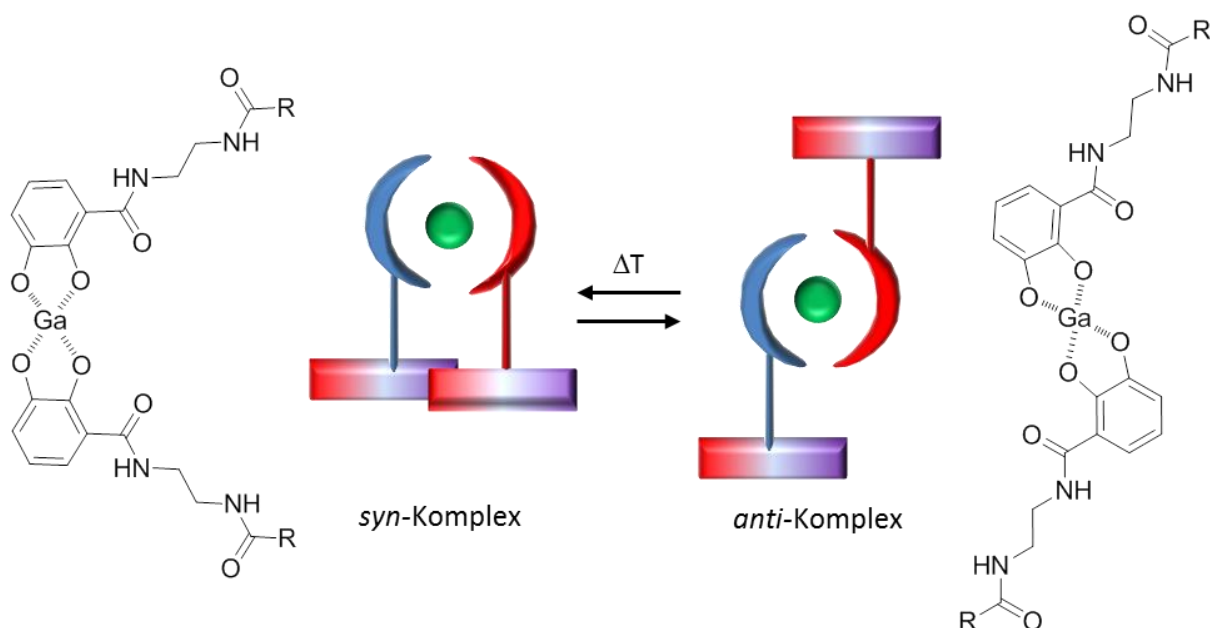


Abbildung 84: Schematische Anordnung eines *syn*- und *anti*- Komplexes und Verdeutlichung der veränderten chemischen Umgebung (koordinierende Chloridionen-Liganden wurden nicht dargestellt)

Zur Überprüfung, dass es sich tatsächlich um einen 2:1-Komplex handelt, wurden zwei weiterführende NMR-Experimente durchgeführt. Mit steigender Temperatur kann davon ausgegangen werden, dass aus einer Mischung aus *syn*- und *anti*-Komplexen, die Umwandlung des *syn*- in den *anti*-komplex stattfindet, da die Liganden in *anti*-Stellung, auf Grund ihrer geringeren sterischen Beanspruchung energetisch günstiger liegen. Aufgrund dessen wurde ein Temperaturexperiment durchgeführt (Abbildung 85), bei dem die Änderung des NMR-Spektrums mit steigender Temperatur erfasst wird. In der folgenden Abbildung ist in blau das Ausgangsspektrum bei 25 °C dargestellt. Das Spektrum bei einer Temperatur von 125 °C ist in gelb ersichtlich, wobei die jeweiligen Temperaturintervalle 25 °C betragen. Bei 25 °C liegt das prozentuale *syn/anti*-Verhältnis bei 50%:50%. Wie erwartet, steigt das Integral des einen Signals an während das andere abfällt. Bei 125 °C liegen 38% *syn* und 62% *anti* vor. Nach Beendigung des NMR-Experiments wurde die Messung bei 25 °C zur Kontrolle wiederholt; diese ergab, analog zur ersten Messung, ein *syn/anti*-Verhältnis von 50/50.

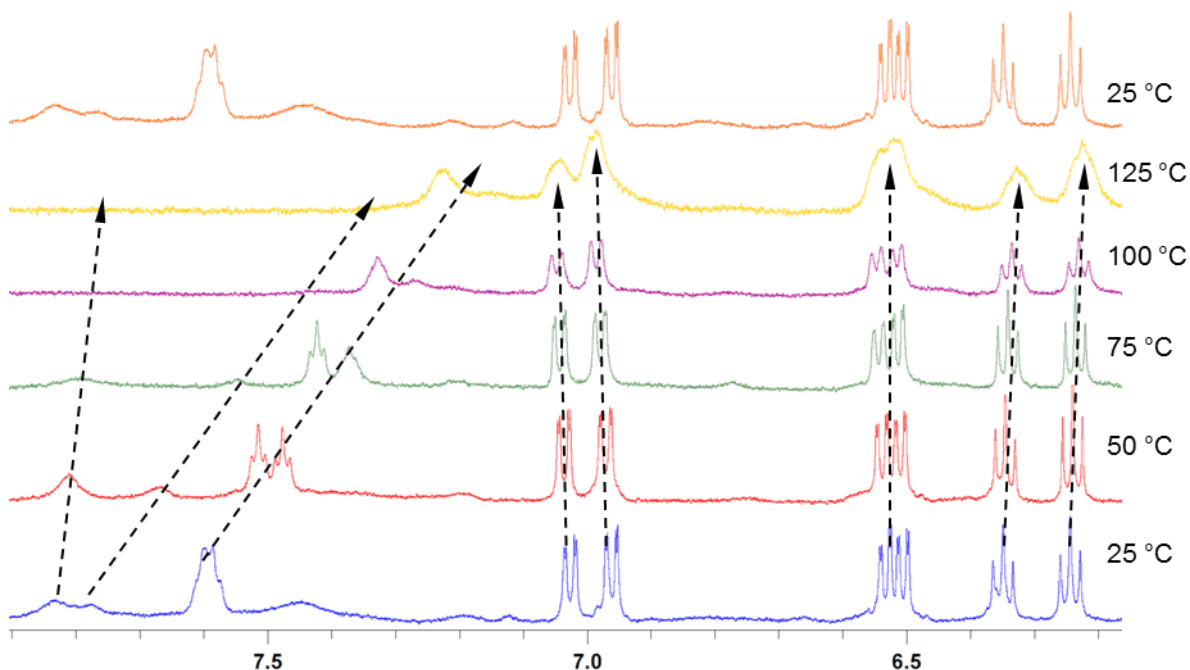


Abbildung 85: Temperaturabhängige NMR-Spektren des  $\text{Ga}^{3+}$  2:1-Komplexes von 25 bis 125 °C und 25 °C als Kontrolle.

Das zweite NMR-Experiment, welches zur Überprüfung der 2:1-Stöchiometrie durchgeführt wurde, umfasst die Schaltung des 2:1-Komplex mit  $\text{AgNO}_3$ . Dazu werden zu einer vorbereiteten NMR-Probe des 2:1-Komplexes kleine Mengen  $\text{AgNO}_3$  gegeben, um das vorhandene Chloridion als schwer lösliches Silberchlorid auszufällen. Die folgende Abbildung zeigt die entsprechenden NMR-Aufnahmen. In blau ist das NMR-Spektrum des 3:1-Komplexes dargestellt, welcher sich aus dem TFA Salz bildet. Der 2:1-Komplex, der aus dem HCl Salz gewonnen werden kann ist anhand des roten Spektrums ersichtlich. Durch Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  bzw. Ausfällen der Chloridionen wandelt sich das rote- in das grüne Spektrum um und ist mit dem blauen Spektrum identisch (Abbildung 86).

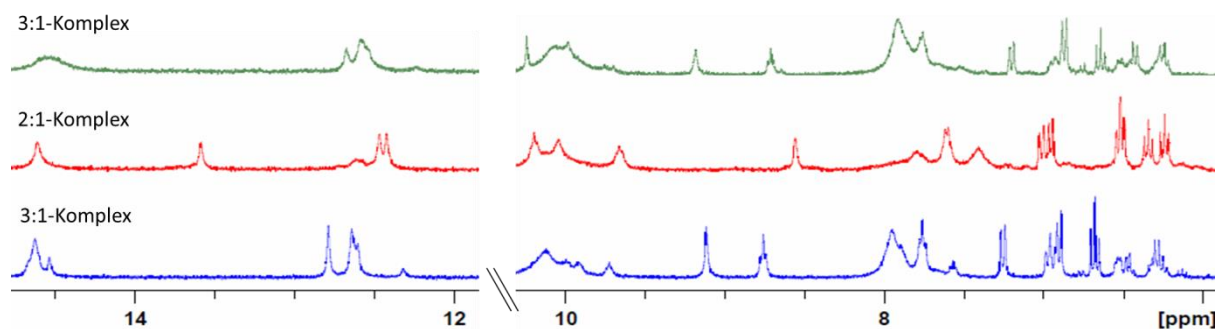


Abbildung 86: (blau)  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulares Polymer aus dem Zwitterion 2 (TFA Salz), (rot)  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulares Polymer aus dem (Cl-Salz), (grün)  $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulares Polymer aus dem (Cl-Salz) nach Zugabe von  $\text{AgNO}_3$ .



Die im NMR-Röhrchen durchgeführte Schaltung vom 2:1-Komplex zum 3:1-Komplex sollte sich analog auf das makroskopische Material (Gel) übertragen lassen. Um das zu überprüfen, wurde eine 50 mM Lösung des 2:1-Komplex hergestellt und eine entsprechende Menge  $\text{AgNO}_3$  als gesättigte Lösung zugegeben, was umgehend zur Gelierung des Sols führte. Die Rückschaltung zum Sol (2:1-Komplex) erfolgte durch die Zugabe weniger Kristalle  $\text{KCl}$  und dem kurzen Erhitzen des Gels auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Das überschüssige  $\text{KCl}$  wurde abfiltriert. Nach dem Abkühlen der Lösung und der üblichen Regenerierungszeit (über Nacht) bildete sich das Gel nicht zurück; erst durch Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  gelierte das Sol erneut (Abbildung 87).

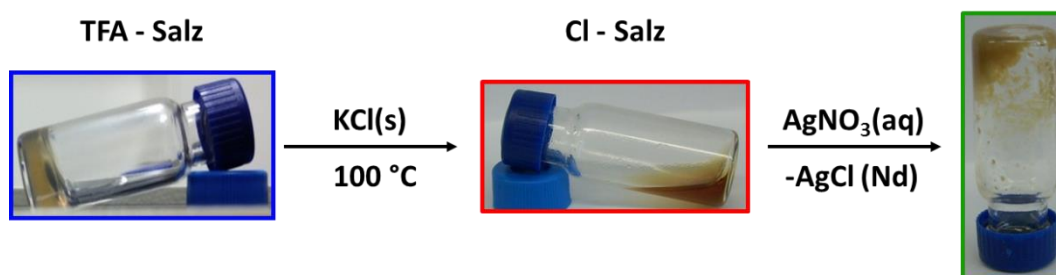


Abbildung 87: Schaltung des  $\text{Ga}^{3+}$  (3:1) supramolekularen Gels mittels  $\text{KCl}$  und die Rückschaltung mit  $\text{AgNO}_3$  bei 50 mM.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass durch den Einfluss von Chloridionen das Gallium(III)-supramolekulare Polymer so gestört wird, dass keine Gelierung des Materials stattfinden kann. Darüber hinaus wurde ersichtlich, dass durch das Zugabe bzw. Entfernen von Chloridionen zwischen Sol-Zustand (2:1-Komplex) und Gel-Zustand (3:1-Komplex) geschaltet werden kann.

## 5.4 Verzweigte Zwitterionische/Metallo-supramolekulare Polymere auf Basis von Chinolin-Derivaten

### 5.4.1 Darstellung der regioisomeren Vorstufen 4 und 3 (kurzer Linker)

#### 5.4.1.a Synthese des regioisomeren Vorstufe 4

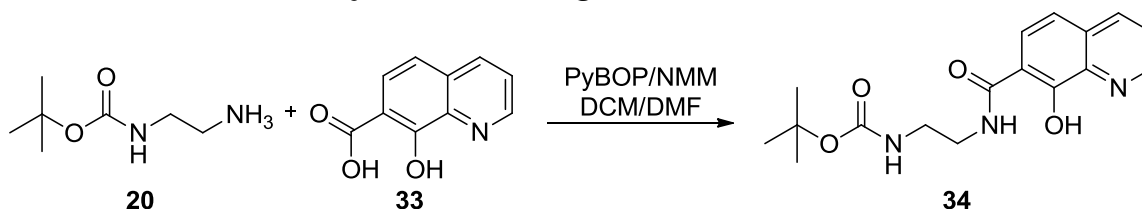


Abbildung 88: Amid-Kupplung des Boc-geschützten Diamins **20** mit dem Chinolin zu Regioisomer **34**.

Die Carbonsäure **33**, NMM und PyBOP wurden in DMF/DCM gelöst und für 10 Minuten gerührt. Im Anschluss wurde das geschützte Diamin zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels MPLC (RP18) konnte das Produkt **34** mit einer Ausbeute von 85 % erhalten werden.

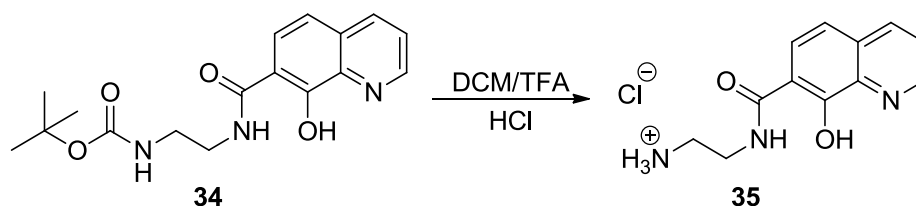


Abbildung 89: Boc-Entschützung von **34**.

Das Chinolin **34** wurde in einer Mischung aus DCM/TFA gelöst und über Nacht gerührt. Nach Entfernen des DCM und der überschüssigen TFA wurde der Rückstand in wenig Methanol gelöst und mit 1 M HCl lyophilisiert. Die Ausbeute betrug 99 %.

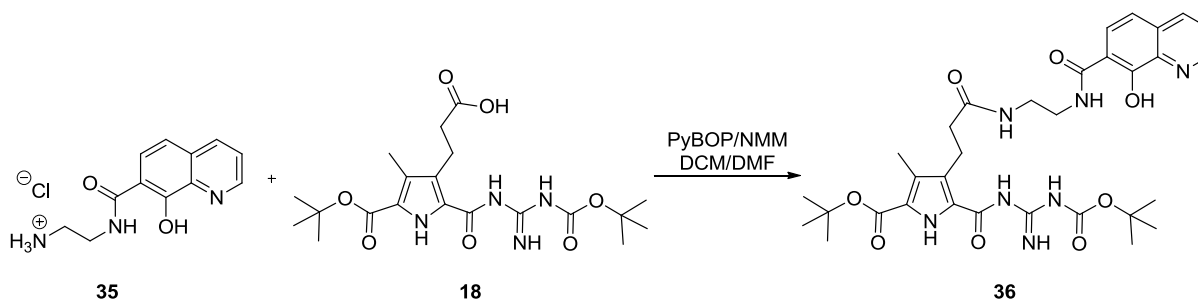


Abbildung 90: Amid-Kupplung des Chinolinhydrochlorids **35** mit dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivat **18**.

Das Pyrrol **18**, NMM, PyBOP und **35** wurden in einem DCM/DMF-Gemisch gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel weitestgehend entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen, der dabei ausfallende Feststoff wurde extrahiert. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels MPLC (RP18) wurde das Produkt **36** mit einer Ausbeute von 71 % erhalten (HPLC Reinheit > 90%).

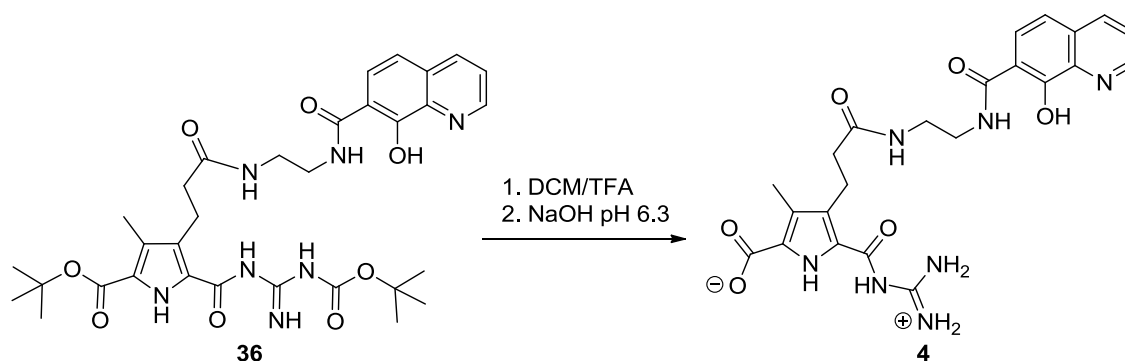


Abbildung 91: Synthese der zwitterionischen Vorstufe 4.

Im letzten Syntheseschritt wird **36** in DCM/TFA gelöst, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss von DCM/TFA befreit. Im Folgenden wurde der Rückstand in wenig Methanol/Wasser gelöst und der pH-Wert auf 6.3 mit einer 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung eingestellt. Das dabei ausfallende Zwitterion **4** wurde im Folgenden abfiltriert und die Ausbeute mit 88 % bestimmt (HPLC Reinheit > 90%).

#### 5.4.1.b Synthese der regioisomer Vorstufe 3

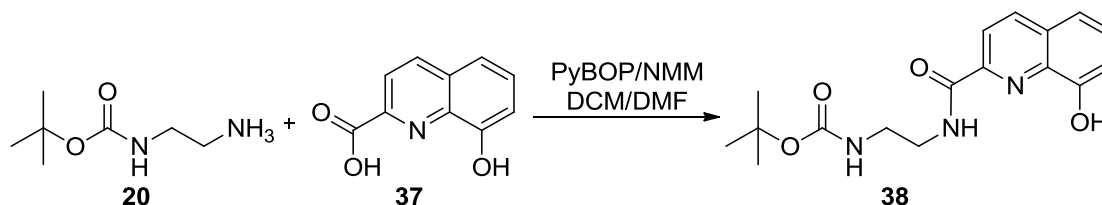


Abbildung 92: Amid-Kupplung des Boc-geschützten Diamins 20 mit dem Chinolin zu 38.

Das Boc-geschützte Diamin wurde zu einer Lösung aus Chinolin **37**, PyBOP, NMM in DCM/DMF gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss

erfolgte die Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung, wobei das Produkt **38** mit einer Ausbeute von 98 % erhalten werden konnte.

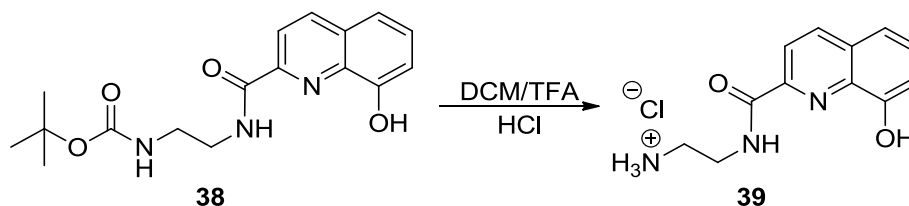


Abbildung 93: Boc-Entschützung von **38**.

Um eine Entschützung vorzunehmen, wurde **38** in DCM/TFA gelöst, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel und die überschüssige TFA entfernt. Der dabei entstehende Rückstand wird in wenig Methanol aufgenommen und mit 0.1 M HCl lyophilisiert. Die Ausbeute betrug 99 %.

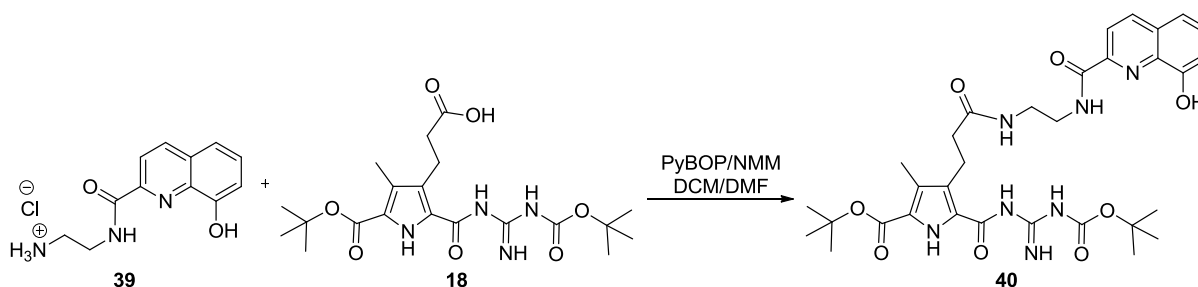


Abbildung 94: Amid-Kupplung des Chinolinhydrochlorids **39** mit dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivat **18**.

Das Pyrrol **18** wurde mit PyBOP und NMM in einer Mischung aus DCM/DMF gelöst. Im Anschluss wurde das Hydrochlorid **39** zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion erfolgte die Aufarbeitung und säulenchromatographische Reinigung mittels MPLC (RP18). Es wurde eine Ausbeute von 71 % erreicht.

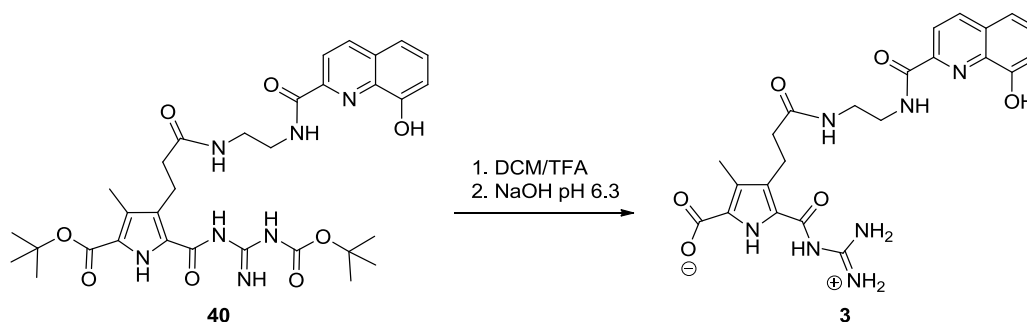


Abbildung 95: Synthese der zwitterionischen Vorstufe **3**.

Im letzten Schritt der Synthese wurde das Edukt **40** entschützt bzw. der pH-Wert auf 6.3 eingestellt um das Zwitterion **3** zu erhalten. Dazu wird das Edukt **40** in DCM/TFA gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das DCM, sowie die überschüssige TFA mittels eines Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in wenig Methanol/Wasser gelöst und der pH-Wert auf 6.3 eingestellt. Das ausfallende Zwitterion **3** konnte nun abfiltriert werden. Dabei betrug die Ausbeute 98 %.

#### 5.4.2 Vergleich der physikalisch-chemischen Eigenschaften der zwitterionischen Vorstufe **3** und **4**

Die beiden synthetisierten Regioisomere **3** und **4** unterscheiden sich im Wesentlichen nur in einem Strukturelement. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass die Amid-Bindung, die den Liganden mit dem Linker bzw. dem eigentlichen Zwitterion verbindet im Fall von **4** in Position 7 und für das Regioisomer **3** in Position 2 befindet. Diese, vergleichsweise kleine Änderung der Struktur, führt zu wesentlichen Unterschieden in den Eigenschaften, die auf den folgenden Seiten diskutiert werden. Die Abbildung 96 zeigt die vereinfachten Regioisomeren Vorstufen **34**, **38** und die NMR-Zuordnung der Protonen.

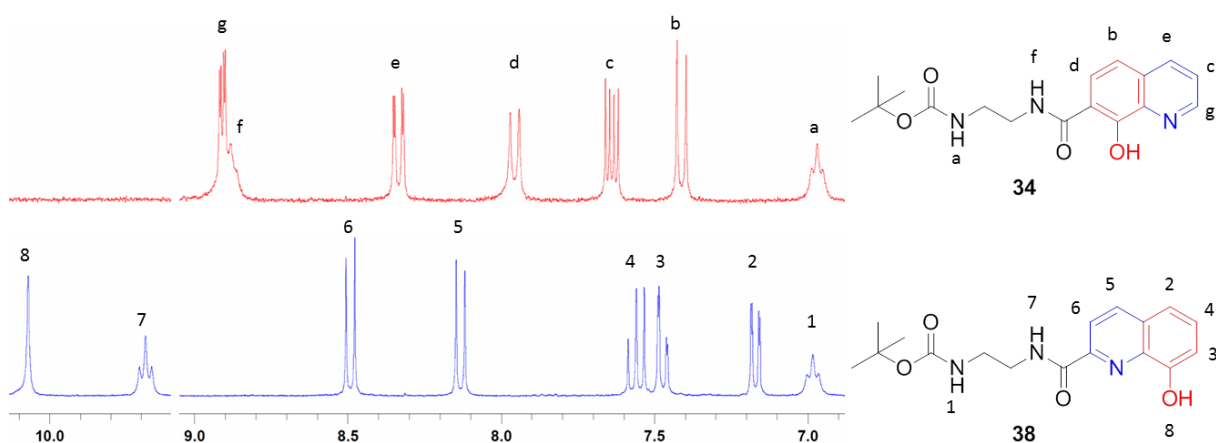


Abbildung 96: Stellvertretender Vergleich der beiden geschützten Vorstufen **34** und **38**.

#### 5.4.2.1 AFM Untersuchungen der beiden Regioisomere 3 und 4

Erste Untersuchungen zeigen unerwartete Ergebnisse für das Regioisomer **3**. Dieses bildet drei-dimensionale Strukturen aus, wohingegen das entsprechende Regioisomer **4** kein derartiges Verhalten aufweist. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 97 die AFM-Aufnahmen der beiden Regioisomere **3** und **4** bei 5 mM in DMSO. Zur Probenaufgabe wurde das *spin coating* Verfahren angewendet. Dazu wurden jeweils 6  $\mu\text{L}$  der 5 mM Lösung auf die rotierende Micaoberfläche getropft und für weitere 5 min bei 60 rps rotiert. Im Anschluss konnte die Probe ohne weitere Behandlung vermessen werden. Das, für das Regioisomer **3** entstehende Netzwerk besitzt eine einheitliche Höhe zwischen 7 und 8 nm. Das Regioisomer **4** zeigt bei gleicher Konzentration keine derartigen Strukturen sondern bildet undefiniert große bzw. kleine Partikel aus.

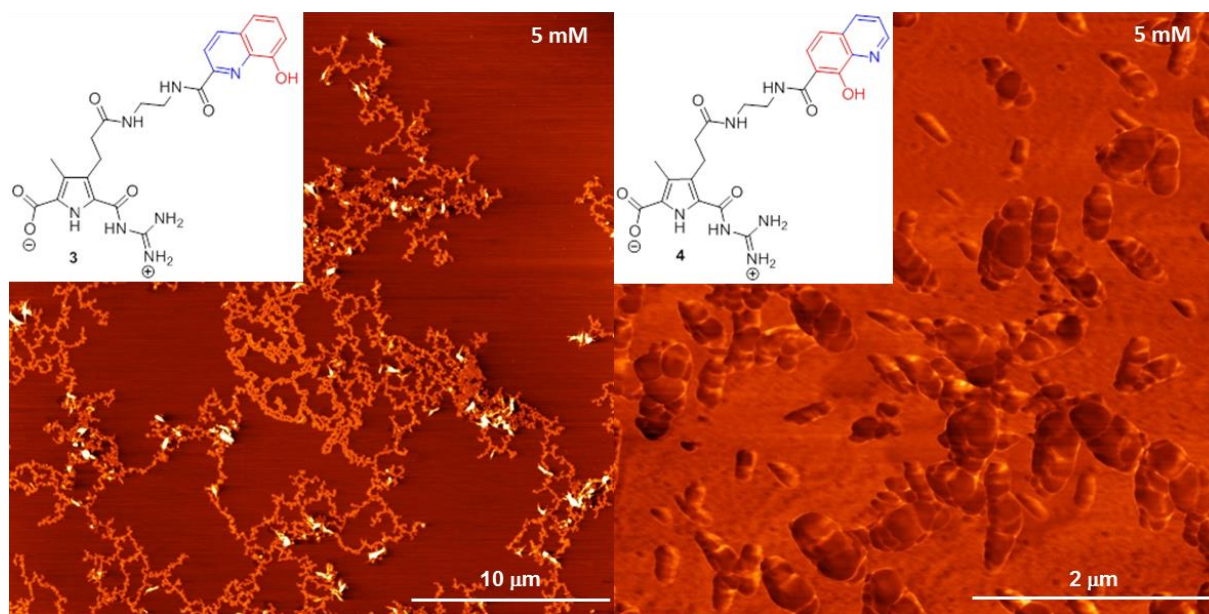


Abbildung 97: AFM Aufnahmen beider zwitterionischen Regioisomere 3 und 4 bei 5 mM in DMSO.

Für beide Verbindungen wurde lediglich das Zwitterion in DMSO gelöst, wodurch ausgeschlossen werden konnte, dass sich irgendwelche Metallionen oder andere Verbindungen in Lösung befinden, die mit den Liganden wechselwirken bzw. ein Netzwerk ausbilden können. Daraus folgt, dass die Vernetzung des Liganden **3** durch eine intramolekulare Wechselwirkung entstehen muss. Da das Zwitterion **3** über begrenzte Wechselwirkungsmöglichkeiten verfügt bzw. nur ein Dimer bilden sollte (Abbildung 98, grüner Kasten), muss eine zusätzliche Wechselwirkung für die

Vernetzung verantwortlich sein. Laut Literatur kann nach der Funktionalisierung eines 8-Hydroxychinolin in Position 7 mit einem Amid eine Polymerisation durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stattfinden. Die intermolekulare Wasserstoffbrücke bildet sich zwischen der Amid-Gruppe (Position 7) und dem aromatischen Stickstoff des Chinolins (Abbildung 98, blauer-Kasten) aus.<sup>[127, 132]</sup> Darüber hinaus ist bekannt, dass durch Funktionalisierung des 8-Hydroxychinolins in Position 2 ähnliches postuliert werden kann.<sup>[133, 134]</sup> Auf Grund dessen lassen sich für den Liganden **3** zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken formulieren, die sich zwischen dem *NH* der Amid-Bindung und dem Carbonyl-Sauerstoff des Amids bzw. der OH-Gruppe des Hydroxychinolins und dem Carbonyl-Sauerstoff ausbilden (Abbildung 98, roter Kasten). Dadurch wird die Bildung eines Polymers ermöglicht bzw. die Stabilität eines solchen Polymers durch zwei Wasserstoffbrücken erhöht. Dies bedeutet ferner, dass sich durch die Dimerisierung des Zwitterions **3** und die Polymerisierung der 8-Hydroxychinolin-Einheiten ein Netzwerk ausbildet.

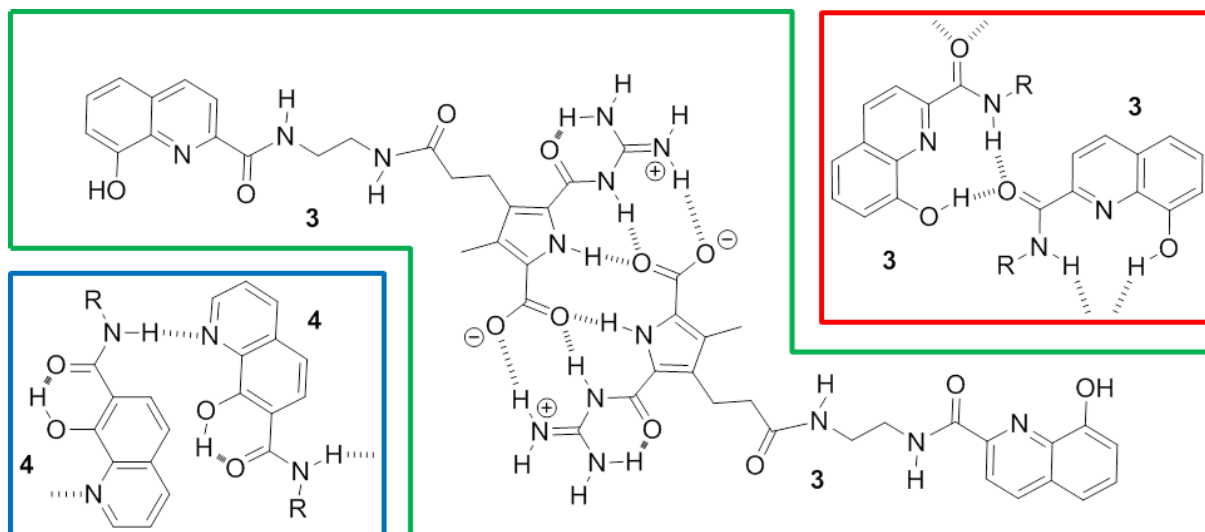


Abbildung 98: blau: Literatur bekanntes 8-Hydroxy-Chinolinpolymer,<sup>[133, 134]</sup> grün: Struktur des Zwitterion **3** in seiner dimeren Form, rot: Mögliches 8-Hydroxy-Chinolin Polymer mit 2 Wasserstoffbrückenbindungen.

Abbildung 99 verbildlicht eine Modellvorstellung der Wechselwirkung des Zwitterions **3** mit sich selbst. Entlang der roten Pfeile verläuft das schwache, auf 8-Hydroxychinolin basierende Polymer, was durch zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Die grünen Pfeile verdeutlichen die Quervernetzung des Polymers durch Dimerisierung des Zwitterions.

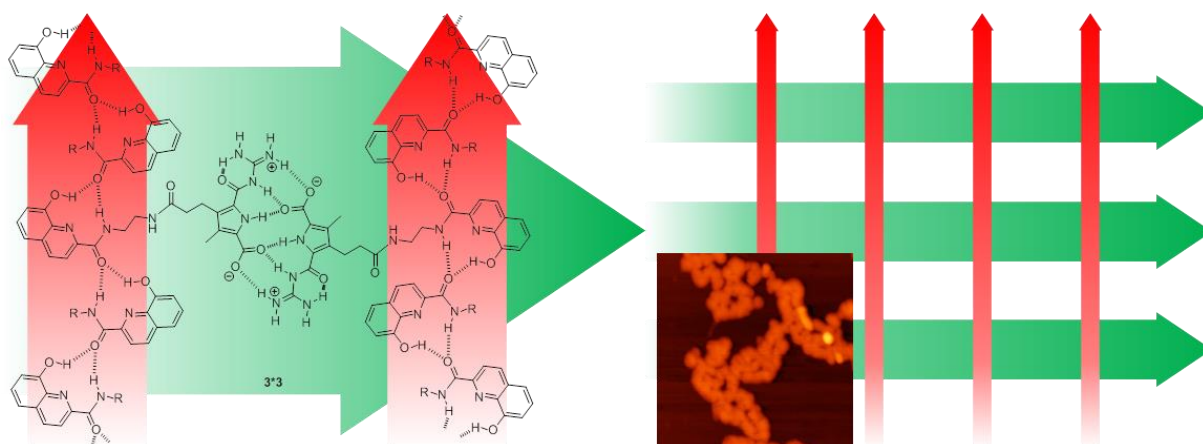


Abbildung 99: Schematische Darstellung des zwitterionischen Netzwerks.

Werden diese Wechselwirkungen unabhängig voneinander betrachtet, führen diese entweder zu einer Dimerisierung des Zwitterions oder zu einer ein-dimensionalen Polymerisation entlang der 8-Hydroxychinolin Einheit. Ein stabiles Netzwerk wird erst durch die Kombination beider Wechselwirkungen ausgebildet. Weiterführende Untersuchungen des Zwitterions **3** ergaben, dass das sich bildende Netzwerk eine derartig hohe Stabilität aufweist, dass sich bei hohen Konzentrationen ein trübes Gel bildet, was auf den folgenden Seiten diskutiert wird.

#### 5.4.2.2 Analyse des auf **3** basierenden Gels

Das zwitterionische Gel lässt sich herstellen, indem wenige Milligramm des Zwitterions **3** in DMSO aufgenommen und durch starkes Schütteln homogenisiert werden. Dabei bildet sich nach kurzer Zeit ein weißlich, trübes Gel mit einer Sol/Gel-Übergangskonzentration von 60 mM, was einem Massenanteil von 2.59 ω% entspricht. Im Detail bedeutet das, dass ein **3\*3** Dimer in der Lage ist, ca. 939 Moleküle DMSO zu gelieren. In weiteren Untersuchungen wurde die Schaltbarkeit des zwitterionischen Gels untersucht. Dazu wurde im ersten Experiment die zwitterionische Bindungsstelle mittels eines Stoppers **41** blockiert, wodurch die Quervernetzung des Hydroxychinolin-Polymers gehemmt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass das Gel durch Zugabe von einem Äquivalent des Stoppers **41** und leichtem Erwärmen auf 50 °C irreversibel zerstört werden kann. Das beweist, dass die Quervernetzung durch das Zwitterion notwendig ist, um ein stabiles Netzwerk und



somit ein Gel auszubilden. Abbildung 101 zeigt eine schematische Darstellung dieses Vorgangs sowie das zwitterionische Gel bei 100 mM.

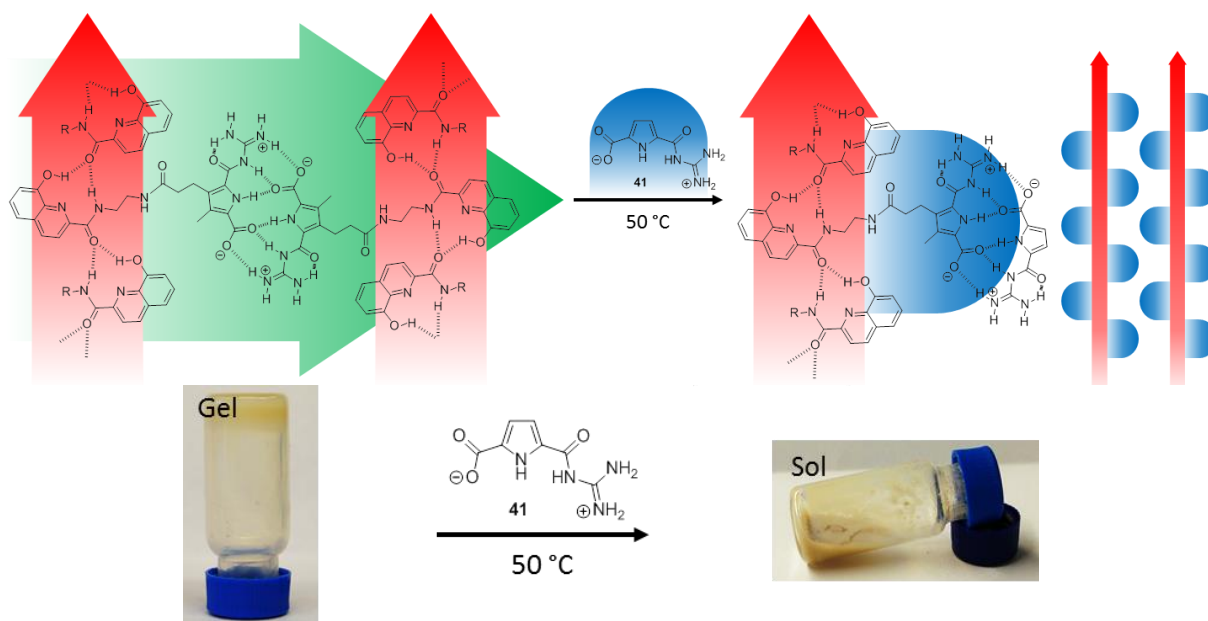


Abbildung 100: Schematische Darstellung der Einführung eines Stoppers 41 in das zwitterionische Polymernetzwerk und die direkte Auswirkung auf das Gelierungsverhalten eines 100 mM Gels.

Nach der Standardmethode ("stable to inversion of a test tube") wurde die Sol/Gel Übergangstemperatur zwischen 120-125 °C bestimmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich das Gel wieder zurück. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch Schütteln das Gel in den Sol-Zustand übergeht, was auf scherverdünnendes Verhalten hindeutet. Durch eine Ruhephase < 60 Sekunden bildet sich das Gel reversibel zurück. Beide Schaltungen (Temperatur, schütteln) sind reversibel und können mehrfach durchgeführt werden (Abbildung 101).

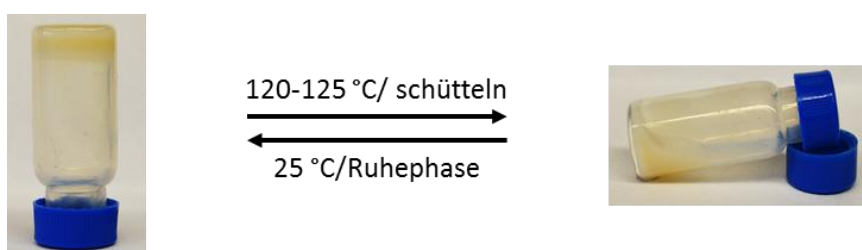


Abbildung 101: Reversible Schaltung des zwitterionischen Gels (100 mM) durch Temperaturänderung bzw. schütteln.

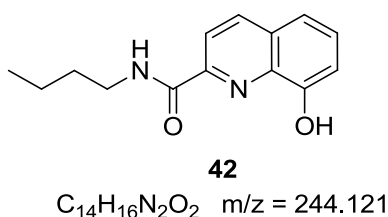
---

#### **5.4.3 Vergleich der physikalisch chemischen Eigenschaften der Yb<sup>3+</sup>-supramolekularen Polymere der Liganden 3 und 4**

Der folgende Absatz diskutiert die experimentellen Ergebnisse der auf 8-Hydroxychinolin basierenden Zwitterionen **3** und **4**. Analog zum Catechol bilden diese Komplexe mit Metallsalzen, welche in der Lage sind, 3D-supramolekulare Strukturen auszubilden. Als Metallsalz wurde hier Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O gewählt, was in Verbindung mit 8-Hydroxy-Chinolin interessante NIR-Lumineszenzen in das System einbringen kann. Ytterbium besitzt eine vergleichsweise hohe Koordinationszahl (KZ = 9) was bedeutet, dass für die Ausbildung stabiler 3:1-Komplexe der Ligand idealerweise dreizählig sein sollte. Analog zur Synthese der Ga<sup>3+</sup>-Catechol-Komplexe wurden die Liganden und das Metallsalz Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O in separate MS-Vials eingewogen und in DMSO gelöst. Im Folgenden wird die zur Deprotonierung benötigte Base als Feststoff zugegeben. Dazu wurde, soweit nicht anders angegeben, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet und im Anschluss das Metallsalz als Lösung zugegeben. Nach Verdünnen auf die gewünschte Konzentration wurde der MS-Vial mit Argon gespült und verschlossen. Es ist darauf zu achten, die Lösung nicht zu stark zu erwärmen bzw. keinen Ultraschall zum Lösen einzusetzen, da das den Liganden oxidativ zersetzt.

### 5.4.3.1 Stöchiometrische Bestimmung der Yb<sup>3+</sup> Komplexe (Ligand 3) mittels ESI-MS

Die Stöchiometrie, die 8-Hydroxychinoline mit Ytterbium(III) einnehmen können, sind schon viele Jahre literaturbekannt und werden hier lediglich mittels ESI-MS bestätigt. Im ersten Schritt wurde der vereinfachte Ligand **42** verwendet, um eine generelle Vorstellung der entstehenden Komplexe zu bekommen. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass es sich bei dieser Messung immer um eine Gas-Phasen-Detektion handelt, was ferner bedeutet, dass auch, wenn die detektierten Komplexe aus der Lösung verdampft wurden, sie nicht unmittelbar mit dem Zustand in Lösung übereinstimmen müssen. Was allerdings gesagt kann, ist, dass die detektierten Komplexe zumindest so stabil sind, dass sie den ESI-Verdampfungsprozess unzersetzt überstehen können. Dazu wurde, der allgemeinen Vorschrift folgend, eine methanolische Lösung des Yb<sup>3+</sup>-Liganden **3** mit Cäsiumcarbonat als Base hergestellt und mittels ESI-MS vermessen. Abbildung 102 zeigt die detektierbaren Yb<sup>3+</sup>-Komplexe und den verwendeten Liganden **42**.

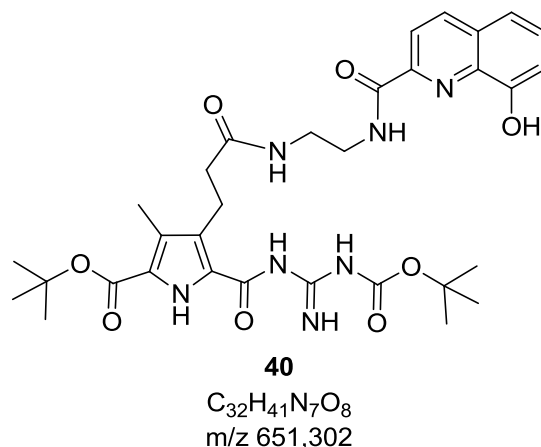


Komplex Zusammensetzung	gemessene Exakte Masse m/z	berechnete Exakte Masse m/z
[( <b>42</b> -H) <sub>2</sub> Yb] <sup>+</sup>	660.165	660.165
[( <b>42</b> -H) <sub>3</sub> YbCs] <sup>+</sup>	1036.185	1036.185
[( <b>42</b> -H) <sub>6</sub> Yb <sub>2</sub> Cs] <sup>+</sup>	1939.465	1939.465

Abbildung 102: Übersicht zu den Yb<sup>3+</sup>-Komplexen des Liganden **42**.

Das ESI-Spektrum zeigt einen 2:1-Komplex der Form [(**42**-H)<sub>2</sub>Yb]<sup>+</sup> mit m/z = 660.165, der leicht detektiert werden kann, da dieser nicht erst mit einer positiven Ladung versehen werden muss. Darüber hinaus wird, wie erwartet, ein 3:1-Komplex der Form [(**42**-H)<sub>3</sub>YbCs]<sup>+</sup> mit m/z = 1036.185 und ein weiterer Komplex der Form [(**42**-H)<sub>6</sub>Yb<sub>2</sub>Cs]<sup>+</sup> mit einem m/z von 1939.465 detektiert. Danach wurden Messungen für den geschützten Liganden **40** durchgeführt. Dabei konnten ähnliche Komplexe

detektiert werden; unter anderem der Molekülpeak mit  $m/z = 690.269$  als  $[(\mathbf{40})\text{K}]^+$ , sowie ein Peak für den 2:1- Komplex mit  $m/z = 1474.52$  ( $[(\mathbf{40}\text{-H})_2\text{Yb}]^+$ ). Zudem lassen sich verschiedene 3:1-Komplexe, wie  $[(\mathbf{40}\text{-H})_3\text{YbH}]^+$  mit  $m/z = 2125.828$  und  $[(\mathbf{40}\text{-H})_3\text{YbK}]^+$  mit  $m/z = 2163.785$  (Abbildung 103) detektieren.



Komplex- zusammensetzung	gemessene exakte Masse	berechnete exakte Masse
$[\mathbf{40}\text{K}]^+$	690.265	690.265
$[(\mathbf{40}\text{-H})_2\text{Yb}]^+$	1474.527	1474.527
$[(\mathbf{40}\text{-H})_3\text{YbH}]^+$	2125.828	2125.829
$[(\mathbf{40}\text{-H})_3\text{YbK}]^+$	2163.786	2163.785

Abbildung 103: Übersicht der  $\text{Yb}^{3+}$ -Komplexe des Liganden 3.

#### 5.4.3.2 AFM-Messungen des Liganden 3 im Vergleich zum Liganden 4

Für die AFM-Messungen wurde das Ytterbium(III)-supramolekulare Polymer nach der allgemeinen Vorschrift hergestellt und nach dem *spin coating* Verfahren auf die Micaoberfläche aufgebracht. Dazu wurden 6  $\mu\text{L}$  der Lösung auf die rotierende Oberfläche getropft (60 rps) und für weitere 10 min rotiert. Im Anschluss konnte die Probe ohne weitere Behandlung gemessen werden. Abbildung 104 zeigt die AFM-Aufnahme des  $\text{Yb}^{3+}$ -supramolekularen Polymers des Liganden **3** bei 5 mM. Das Polymer ist zwischen 2.1 und 2.8 nm hoch und damit wesentlich niedriger als das Zwitterion **3** bei gleicher Konzentration. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass mit abnehmender Höhe, die Breiten des Ytterbium(III) Polymers deutlich zugenommen haben (Abbildung 104). Für das Vergleichsmolekül **4** wurde eine analoge Messung

bei 5 mM durchgeführt, woraus ersichtlich wurde, dass dieses mit Ytterbium(III) kein Netzwerk sondern Partikel unterschiedlicher Größen (Abbildung 104, inset) bildet.

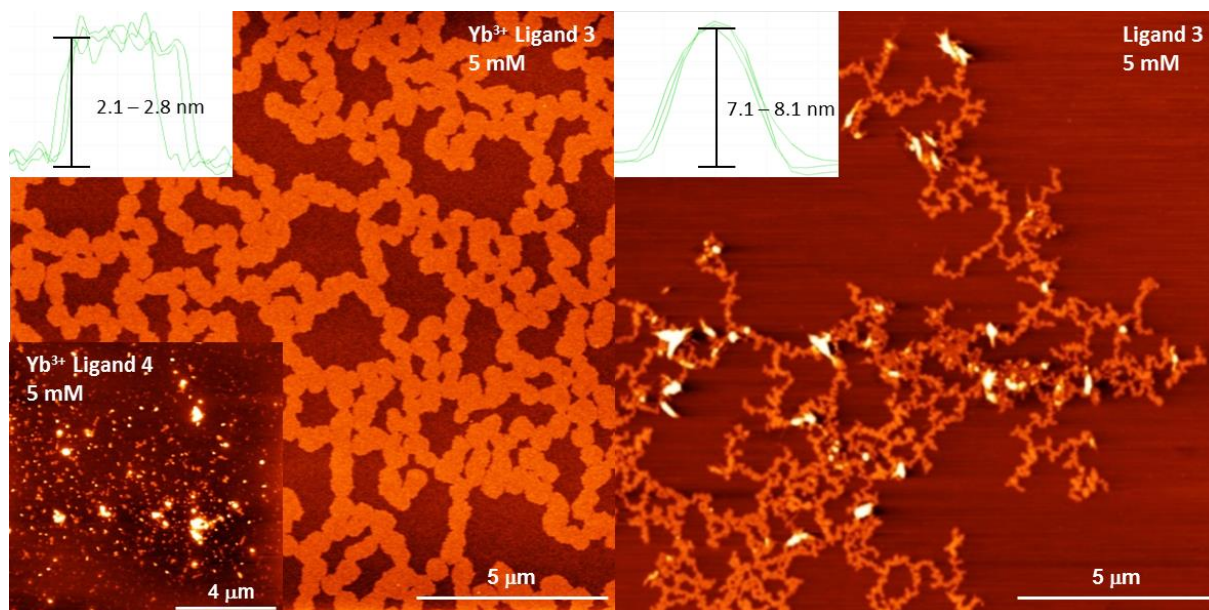


Abbildung 104: Supramolekulares  $\text{Yb}^{3+}$ -Polymer im Vergleich zum zwitterionischen Polymer des Liganden 3 mit entsprechenden Höhenprofilen, (inset) AFM-Aufnahme des Liganden 4 mit  $\text{Yb}^{3+}$ .

Das zwitterionische Netzwerk (Ligand **3**) und das Ytterbium(III)-Ligand **3** Netzwerk lassen sich mittels AFM leicht unterscheiden, da lediglich die Anwesenheit bzw. Protonierung oder Deprotonierung der OH-Gruppe entscheidet, welches Netzwerke sich bildet. Demzufolge sollte zwischen den Netzwerken geschaltet werden können, indem die OH-Gruppe durch Zugabe von Säuren protoniert wird. Durch die Protonierung wird Ytterbium(III) aus dem Komplex verdrängt, was zur Ausbildung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und zur Bildung des zwitterionischen Netzwerkes führt. In Abbildung 105 wird die entsprechende Schaltung des Ytterbium(III) Polymers zum zwitterionischen Polymer durch Zugabe eines Äquivalents TFA gezeigt.

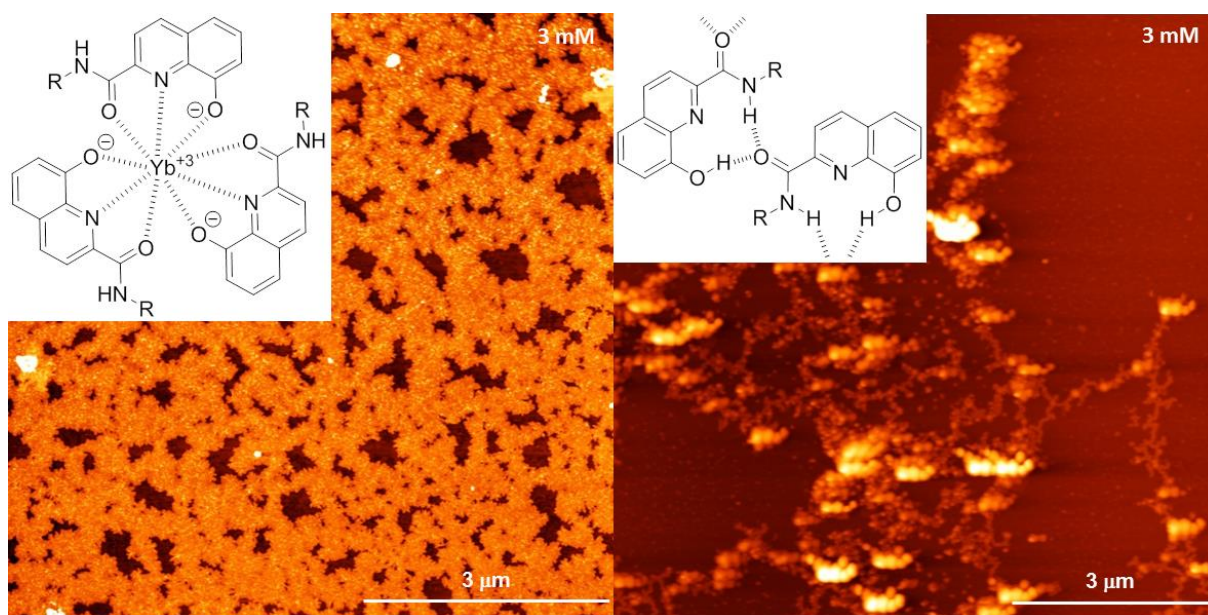


Abbildung 105: (links)  $\text{Yb}^{3+}$ -supramolekulares Polymer bei 3 mM, (rechts) mit 1 eq TFA geschaltetes zwitterionisches supramolekulares Polymer.

In weiterführenden Experimenten fanden sich erste Hinweise darauf, dass das auf Ytterbium(III) basierende Polymer analog zum zwitterionischen Polymer bei höheren Konzentrationen geliert. Die Eigenschaften des Ytterbium(III)-Gels werden auf den folgenden Seiten diskutiert.

### 5.4.3.3 Analyse des Ytterbium(III) supramolekularen Gels

Das Ytterbium supramolekulare Gel bildet analog zum zwitterionischen Gel bei hohen Konzentrationen ein Gel mit einer Sol/Gel-Übergangskonzentration von 70 mM. Diese liegt 10 mM über der des Zwitterions **3** (60 mM). Es ist darauf zu achten, dass die Konzentration auf den Komplex umgerechnet werden muss. Daraus folgt, dass die 70 mM einem Massenanteil von 3.38 ω% entsprechen oder anders ausgedrückt, ein 3:1-Komplex Molekül ca. 603 DMSO Moleküle gelieren kann. Bei einem Massenanteil von 4.84 ω% des Ytterbium-Komplex (100 mM bezogen auf den Liganden **3**) liegt die Sol/Gel-Übergangstemperatur bei 80 °C. Darüber hinaus kann das Ytterbium-Gel mittels Schütteln in den Sol-Zustand gebracht werden bzw. bildet sich nach einer Ruhephase von weniger als 10 Minuten wieder zurück. Über die reversiblen Schaltungen mittels Temperaturerhöhung/-erniedrigung, Schütteln und Ruhephase ergibt sich eine weitere Schaltungsmöglichkeit durch Zugabe von Säuren. Durch Zugabe von  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  wird die aromatische OH-Gruppe protoniert bzw. bei weiteren Äquivalenten an  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  das Zwitterion. Durch entsprechende Mengen Base ( $\text{NEt}_3$ ) kann reversibel in den Gel-Zustand zurück geschaltet werden. Abbildung 107 fasst die Schaltungsmöglichkeiten des Ytterbium-Gels noch einmal zusammen.

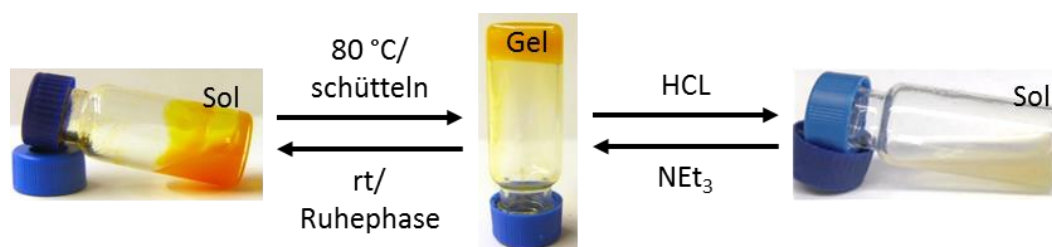


Abbildung 106: Sol/Gel Übergang induziert durch Temperaturänderung bzw. pH-Wert Änderung.

Eine zusätzliche Schaltungsmöglichkeit ergibt sich durch selektives Entfernen des Ytterbium(III) aus dem Komplex, wodurch sich das zwitterionische Gel bildet. Im Zuge einer besseren Selektivität werden keine Äquivalente an Säure zugegeben sondern ein konkurrierender Chelat-Ligand wie EDTA eingesetzt. EDTA besitzt die Eigenschaften Protonen an die deprotonierten OH-Gruppen des Chinolins abzugeben und Ytterbium(III) effektiv zu komplexieren. Abbildung 107 zeigt das Ytterbium(III)-supramolekulare Gel bei 100 mM (4.84 ω%) und das Gel nach Zugabe eines Äquivalents EDTA. Die Entfärbung des Gels zeigt, das Ytterbium(III) aus dem



Komplex entfernt wurde (Abbildung 107). Die Rückschaltung zum Ytterbium(III) Gel erfolgt durch ein weiteres Ytterbium(III) bzw. weitere 1.5 Äquivalente ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ).

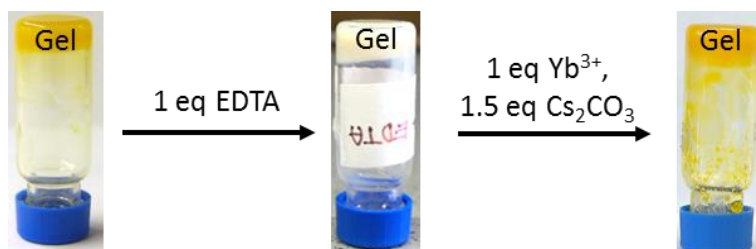


Abbildung 107: Schaltung zwischen den Gelen durch Entfernen des  $\text{Yb}^{3+}$  mit EDTA.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass das Ytterbium(III)-supramolekulare Gel durch mehrere orthogonale Stimuli, wie Säure/Base, Temperaturänderung und Schütteln/Ruhephase reversibel vom Gel-Zustand in den Sol-Zustand überführt werden kann. Darüber hinaus kann das Gel durch gezielten Einsatz konkurrierender Chelat-Liganden vom Ytterbium-Gel zum zwitterionisches Gel geschalten bzw. durch weitere Äquivalente Ytterbium(III)/Base auch wieder aufgehoben werden.



#### 5.4.3.4 NIR-Lumineszenz Eigenschaften des Ytterbium(III) supramolekularen Polymers

Im folgenden Abschnitt werden zur Vervollständigung die Lumineszenzeigenschaften des Ytterbium(III)-supramolekularen Polymers diskutiert. Im Allgemeinen gilt, dass die Emissionen der Lanthanoide sehr schwach sind, wodurch eine Verstärkung notwendig ist. Das wird dadurch erreicht, indem die Umgebung (Zwitterion **3**) Energie aufnimmt (absorbiert) und an das Metallions ( $\text{Yb}^{3+}$ ) überträgt. Dieser sogenannte „Antennen-Effekt“ wurde bereits Anfang der 40er Jahre anhand von Eu(III)-Komplexen durch Herrn Weissmann beschrieben. [135, 136]. Der stattfindende Energietransfer vom Liganden (Zwitterion **3**) zum Metallzentrum ( $\text{Yb}^{3+}$ ) erfolgt von der Anregung des Liganden, über den Energietransfer auf das Metallzentrum ( $\text{Yb}^{3+}$ ) bis zur Emission der transferierten Energie in Form elementspezifischer Lumineszenz (Abbildung 108). [137] Die elementspezifische Lumineszenz des  $\text{Yb}^{3+}$  liegt im Bereich von 910 - 1180 nm mit einem Maximum bei 980 nm. Dabei handelt es sich um den Übergang  $^2\text{F}_{5/2}$ -Orbital in das  $^2\text{F}_{7/2}$ -Orbital (angeregter Zustand  $\rightarrow$  Grundzustand). [138-140]

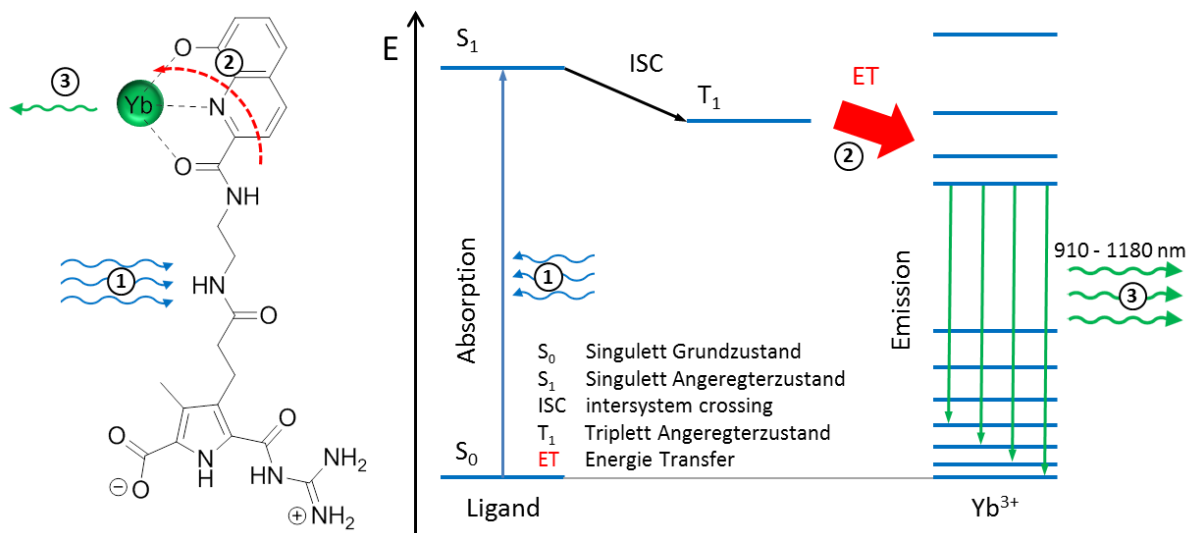


Abbildung 108: (links) Schematischer Ablauf der NIR Emission von  $\text{Yb}^{3+}$ , (1) Anregung; (2) Energietransfer auf das Metallzentrum; (3) NIR Emission durch  $\text{Yb}^{3+}$ , (rechts) Vereinfachtes Jablonski - Diagramm, indirekte Anregung der Lanthanoiden(III) -4f-4f-Emission.

Um eine generelle Vorstellung der Lumineszenz von Ytterbium(III) zu bekommen, wurde zunächst der vereinfachte Ligand **42** mit Ytterbium(III) vermessen (1.34 mM, DMSO). Die entsprechenden Messungen wurden im Arbeitskreis von Frau

Prof. Dr. C. Wickleder an der Universität Siegen durchgeführt. Abbildung 109 zeigt das Extinktionsspektrum des Ytterbium(III)-Komplexes und das dazu gehörige Emissionsspektrum. Der Literatur folgend liegt die Emmis zwischen 910 und 1180 nm bzw. liegt das Emissionsmaximum bei 980 nm.

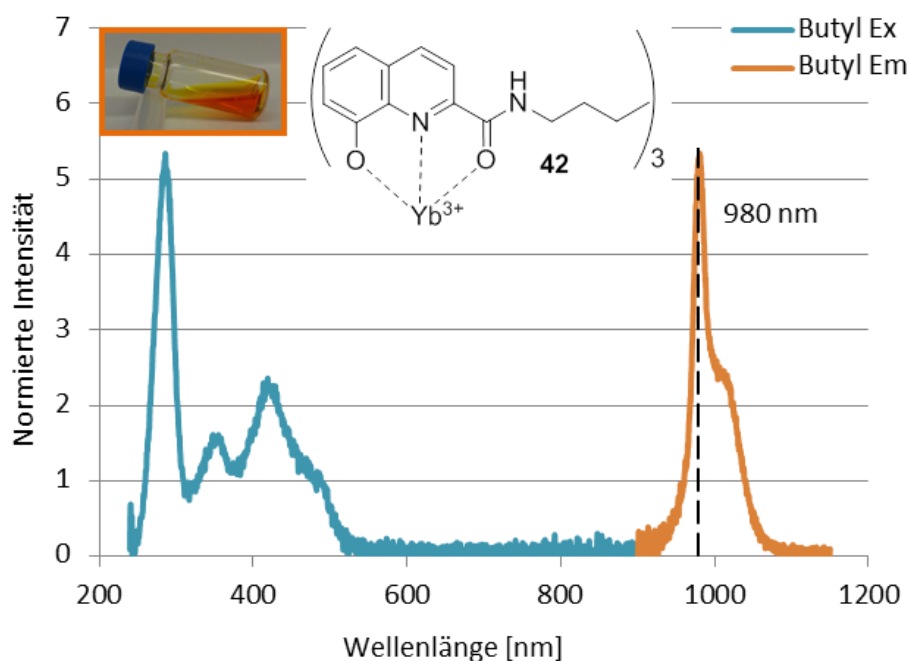


Abbildung 109: Extinktions und Emissionsspektrum des Ytterbium(III)/N-Butyl-8-hydroxychinolin Komplexes bei 1.34 mM in DMSO.

In folgenden Untersuchungen wurden analoge Messungen für das Zwitterion **3** und Ytterbium(III) durchgeführt. Dabei wurde der isolierte Ytterbium(III)-Ligand-Komplex als Pulver, als Gel bei 90 mM und als Lösung (1.34 mM, DMSO) vermessen. Abbildung 110 zeigt die normierten Intensitäten der verschiedenen Messungen. Die gemessenen Spektren weisen keine Besonderheiten auf bzw. folgen der erwarteten Emission zwischen 910-1180 nm.

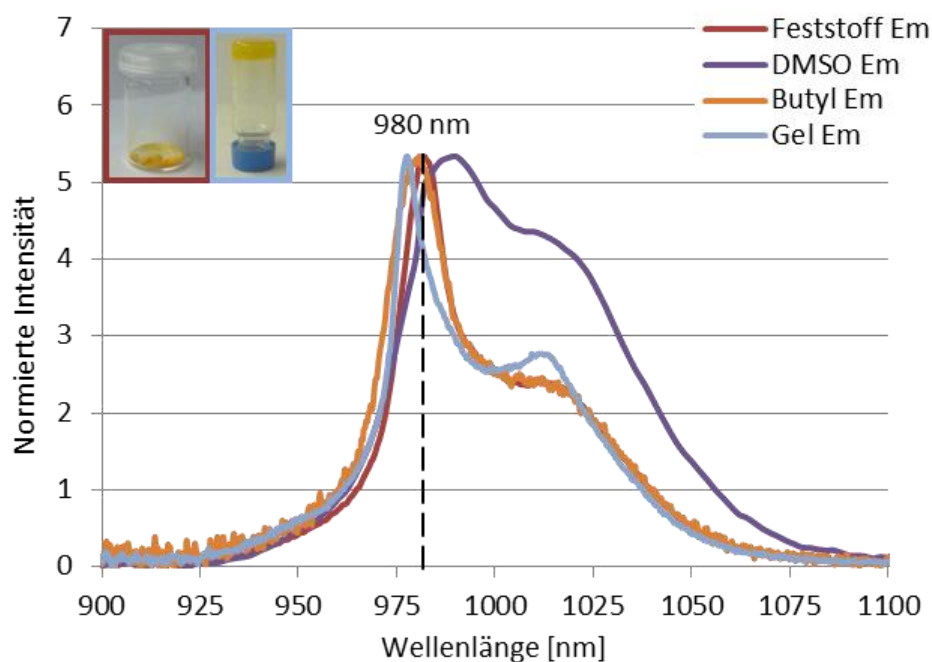


Abbildung 110: Emissionsspektren des isolierten Komplexes (Feststoff), des gelösten Komplexes (1.34 mM, DMSO) und des Gels (90 mM, DMSO).

#### 5.4.3.5 Vergleich des Ytterbium(III) supramolekularen Gels mit dem zwitterionischen Gel.

Ein interessanter Vergleich ergibt sich aus der Gegenüberstellung des Ytterbium(III)-supramolekularen Gels mit dem zwitterionisch-supramolekularen Gels. Beide Systeme/Verbindungen bilden in DMSO bei hohen Konzentrationen reversibel schaltbare Gele. Das Ytterbium(III)-supramolekulare Gel besitzt eine Sol/Gel-Übergangskonzentration von 70 mM, bezogen auf den Liganden; das entspricht einem Massenanteil von 3.39  $\omega\%$ . Das zwitterionische Gel hat eine Sol/Gel-Übergangskonzentration von 60 mM, bezogen auf den Liganden, was einem Massenanteil von 2.59  $\omega\%$  entspricht. Aus den Werten kann entnommen werden, dass das zwitterionische Gel aufgrund seiner niedrigeren Sol/Gel-Übergangskonzentration das stabilere Gel bildet, was durch weitere Experimente bestätigt werden konnte. Das zwitterionische Gel weist eine wesentlich höhere Sol/Gel-Übergangstemperatur von 125 °C auf und liegt somit 30 °C über der Sol/Gel-Übergangstemperatur (80 °C) des Ytterbium(III)-Gels (Tabelle 5).

Tabelle 5: Übersicht des Ytterbium(III)-Gels und des zwitterionischen Gels.

Gel	Gel/Sol-Übergangskonz.	gelierte Teilchen	Massenanteil [ω%]	Gel/Sol-Übergangstemp. [100 mM]
Dimer 3 3	60 mM	235	2.59 ω%	120-125 °C
Yb <sup>3+</sup> -Komplex	70 mM	603	3.39 ω%	80 °C

Die Angaben in mM beziehen sich auf den Liganden

Bezugnehmend auf diese Ergebnisse wurden Viskositätsmessungen für verdünnte Lösungen durchgeführt mit denen gezeigt werden konnte, dass bei einem Massenanteil von 0.33 ω% das zwitterionische Polymer eine relative Viskosität von Zwei erreicht (DMSO-Reverenz). Entsprechend dazu wird die relative Viskosität von Zwei vom Ytterbium(III)-supramolekularen Polymer erst bei einem Massenanteil von 0.65 ω% erreicht (Abbildung 111). Das bedeutet, in Masseanteil-Einheiten ist das zwitterionische-supramolekulare Polymer ungefähr doppelt so stabil wie das Ytterbium-supramolekulare Polymer.

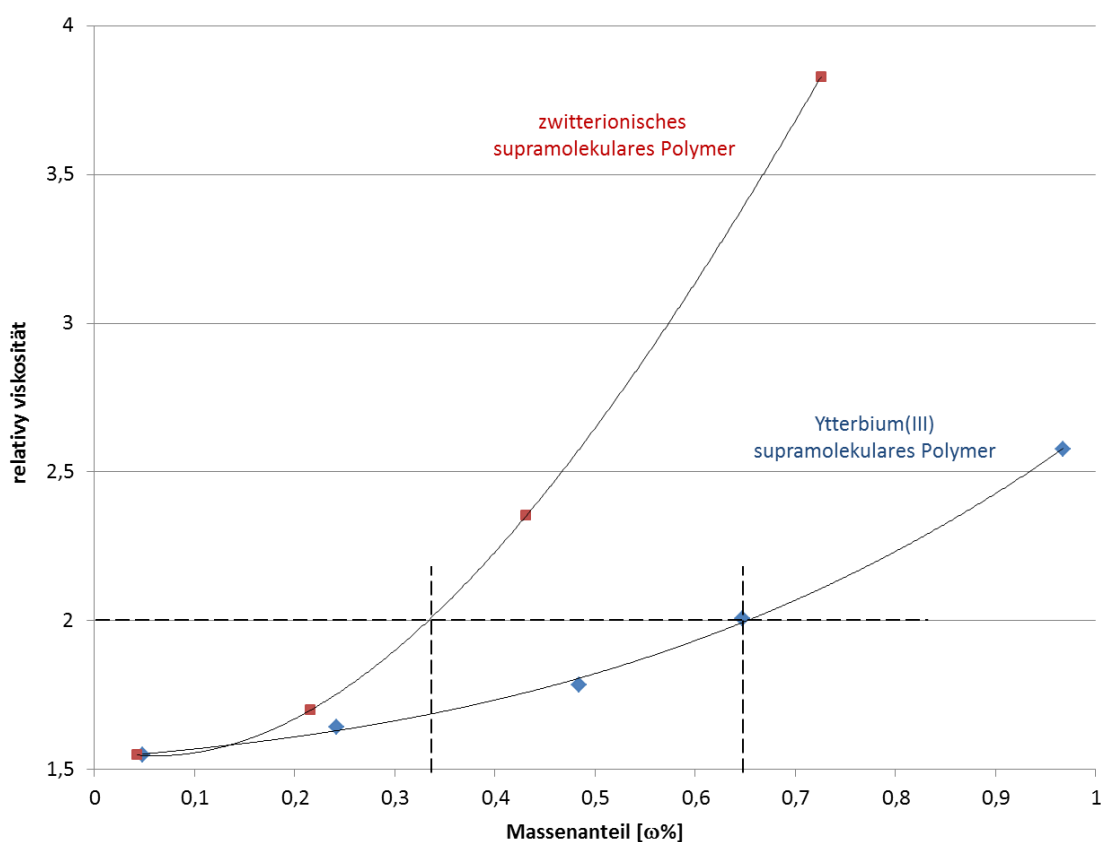


Abbildung 111: Auftragung relative Viskosität gegen den Massenanteil der supramolekularen Polymere, (rot) zwitterionisches supramolekulares Polymer, (blau), Yb<sup>3+</sup>-supramolekulares Polymer.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass das zwitterionische Gel in Hinblick auf seine Sol/Gel-Übergangskonzentration (60 mM, 2.59 ω%) und seine Sol/Gel-Übergangstemperatur (125 °C) wesentlich stabiler ist als das entsprechende Ytterbium(III)-Gel (70 mM, 3.39 ω%, 80 °C). Eine Erklärung hierfür liefert der Umstand, dass im Falle des Ytterbium(III)-Gels drei Liganden mit einem Yb(III) reagieren und im Falle des zwitterionischen Gels lediglich zwei Liganden untereinander reagieren. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass der Entropieverlust bei der Bindung des zwitterionischen Gels geringer ist als bei der Bindung zwischen drei Liganden und einem Ytterbium(III). Ohne die genauen Werte dafür zu kennen, kann es auch sein, dass die Bindungsstärke der beiden postulierten Wasserstoffbrückenbindungen stärker ist als die Koordinative Bindung der Liganden zum Ytterbium(III). Beide Möglichkeiten würden dazu führen, dass die Stabilität des zwitterionischen-Gels höher ist als die des Ytterbium(III)-Gels. Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass die Anordnung dreier Liganden **3** um ein Metallzentrum sterisch weniger günstig ist als die Dimerisierung von **3\*3**.

#### 5.4.4 Darstellung der Vorstufe **46** (langer Linker) und dessen Metall-Komplexe

In diesem Teil wird lediglich die Synthese des Zwitterions **46** beschrieben bzw. keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Allerdings deuten erste Experimente darauf hin, dass der Ligand **46**, der sich vom Zwitterion **3** nur in der Kettenlänge des Linkers unterscheidet, analoge Eigenschaften zu **3** (Abbildung 115) aufweist.

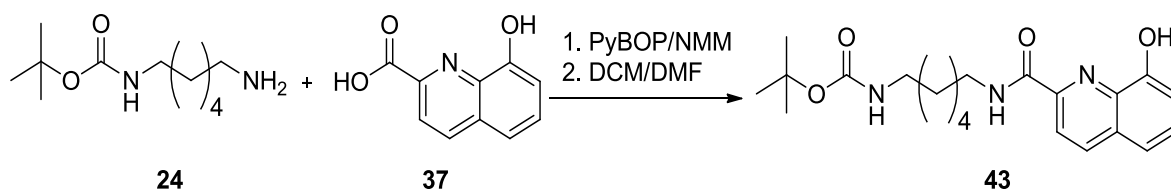


Abbildung 112: Amid-Kupplung des Boc-geschützten Diamin mit dem Regioisomer des Chinolins **37**.

Zu einer Lösung aus dem Chinolin **37**, PyBOP und NMM in DCM/DMF wird das geschützte Diamin zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das DCM entfernt, Wasser zugegeben und das ausfallende Rohprodukt weiter aufgearbeitet. Nach

säulenchromatographischer Reinigung wurde das Produkt **43** mit einer Ausbeute von 46 % erhalten.

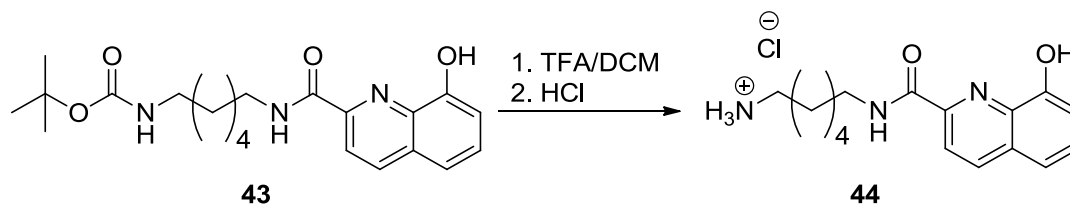


Abbildung 113: Boc-Entschützung von **43**.

Das Boc-geschützte Diaminochinolin **43** wurde in einer Lösung aus DCM/TFA gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des DCM und der überschüssigen TFA wurde der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und mit 0.1 M HCl gefriertrocknet. Die Ausbeute betrug 99 %.

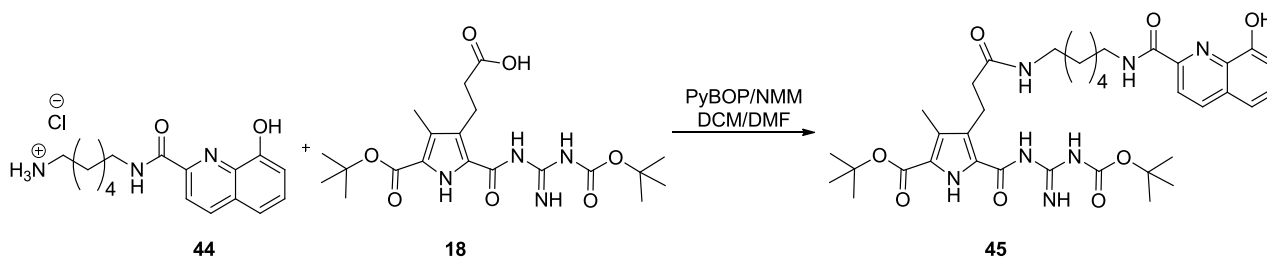


Abbildung 114: Amid-Kupplung des Chinolinhydrochlorids **44** mit dem Pyrrol-Carbonsäure Derivat **18**.

Das Hydrochlorid **44** wurde zu einer Lösung aus Pyrrol **18**, PyBOP, NMM in DCM/DMF gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels MPLC (RP18) wurde das Produkt **45** mit einer Ausbeute von 70 % erhalten.

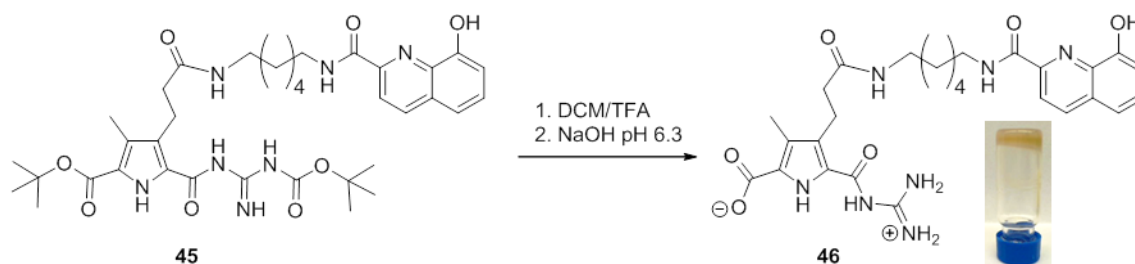


Abbildung 115: Synthese der zwitterionischen Vorstufe **46**.

Im letzten Schritt der Synthese wurde zu einem Gemisch aus DCM und TFA, das zu entschütze Edukt **45** gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Danach wurde das DCM und die TFA im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in wenig Methanol gelöst. Im Anschluss wurde so viel Wasser zugegeben, ohne das ein Niederschlag entsteht. Daraufhin konnte der pH-Wert auf 6.3 eingestellt werden, um das Zwitterion **46** auszufällen bzw. abzufiltrieren. Es konnte eine Ausbeute von 98 % erreicht werden.

## 5.5 Bausteine für potentielle Metallo-supramolekulare Gele/Strukturen aus Bipyridin

Auf den folgenden Seiten wird lediglich die Synthese der beiden Bipyridin-Liganden beschrieben. In Anlehnung an das von Schmuck et al. entwickelte Terpyridin-Derivat **B** sollten diese Moleküle 3 zu 1 Komplexe mit  $\text{Fe}^{2+}$  eingehen. Erste Untersuchungen zeigten allerdings, dass sich nur 2 zu 1 Komplexe bilden. Die Ursache könnte in dem sterischen Anspruch des Guanidiniocarbonylpyrrolcarboxylat-Bindungsmotiv liegen, da durch seine Größe die Koordination eines dritten Moleküls um das Metallion verhindert wird.

### 5.5.1 Darstellung eines Bipyridins mit einer zwitterionischen Bindungsstelle

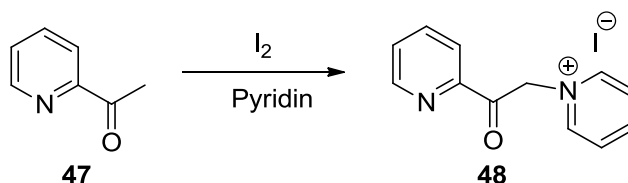


Abbildung 116: King-Reaktion von Acetylpyridin **47** zum Produkt **48**. <sup>[138]</sup>

Iod wurde in Pyridin suspendiert, Acetylpyridin **47** langsam zu getropft und die Mischung für 3 Stunden auf 133 °C erhitzt. Nach langsamen Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und das Filtrat weitestgehend vom Pyridin befreit. Der Rückstand wurde in wenig Methanol aufgenommen und erneut abgesaugt. Die Ausbeute beider Fraktionen betrug zusammen 62 %.

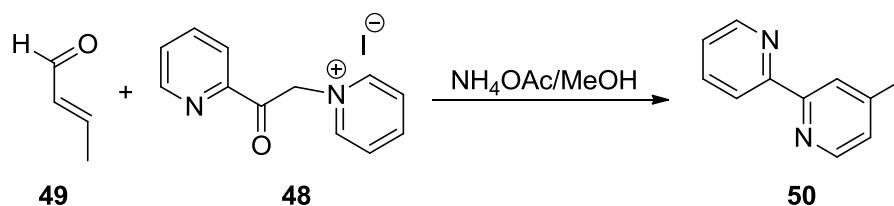


Abbildung 117: Synthese des Bipyridins aus **48** und **49**.<sup>[142]</sup>

In diesem Reaktionsschritt werden Crotonaldehyd **49**, Ammoniumacetat und das Bipyridin **48** in Methanol gelöst und zwei Tage bei 75 °C gerührt. Nach mehreren Aufarbeitungsschritten konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 30 % erhalten werden.

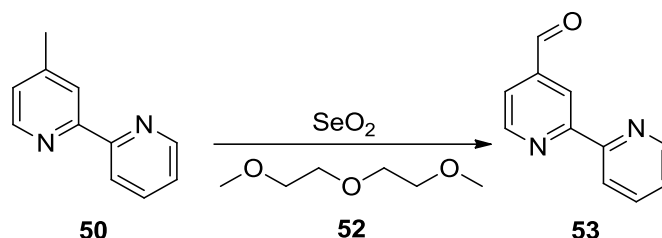


Abbildung 118: Oxidation des Bipyridin-Derivats **50** mit  $\text{SeO}_2$  zum entsprechenden Aldehyd **53**.<sup>[141]</sup>

In diesem Schritt wird selektiv 4-Methyl-bipyridin mit Selen(IV)oxid zum Aldehyd **53** oxidiert. Dazu werden **50** und Selen(IV)oxid in Diethylenglycoldimethylether gegeben und für 5 Stunden bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 90 °C wurde wenig Wasser zugegeben und der dabei entstehende Feststoff abfiltriert. Nach weiterer Aufarbeitung wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

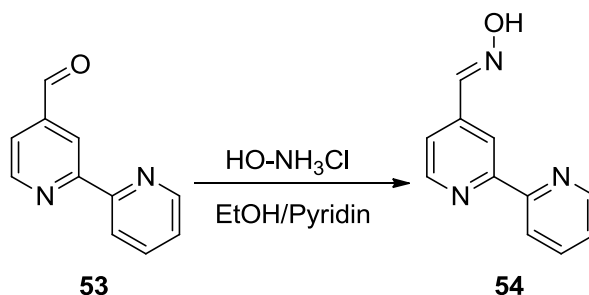


Abbildung 119: Synthese eines Oxims **54** aus dem Aldehyd **53** mit Hydroxylaminhydrochlorid.<sup>[143]</sup>



Der Aldehyd **53**, Hydroxylaminhydrochlorid und wenig Pyridin wurden in Ethanol gelöst und für 4 Stunden bei 90°C gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel entfernt, Wasser zugegeben und die Lösung zur Fällung kühl gestellt. Am nächsten Tag konnte der Feststoff abfiltriert und weiter aufgearbeitet werden. Es wurde eine Ausbeute von 82 % erreicht.

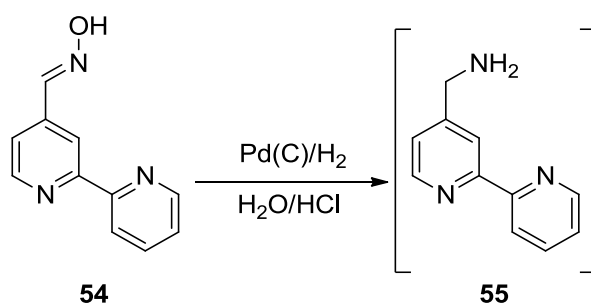


Abbildung 120: Synthese des Amins **55** als Zwischenstufe.<sup>[143]</sup>

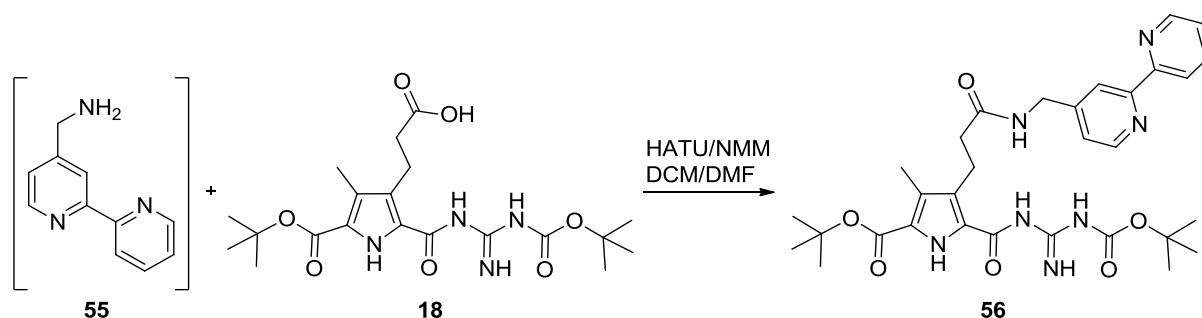


Abbildung 121: Amid-Kupplung des nicht aufgearbeiteten Amins **55** und dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivats **18**.

Bei dieser Mehrstufensynthese wird im ersten Schritt das Oxim **54** mit wenig konz. HCl gelöst, Pd/C zugegeben und unter Wasserstoffatmosphäre 4 Stunden gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde das Amin **55** ohne weitere Reinigung für den nächsten Reaktionsschritt verwendet. Dazu wurde das Amin **55** in wenig DMF gelöst, zu einer Lösung aus Pyrrol **18**, HATU und NMM in DMF gegeben und für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **56** mit einer Ausbeute von 31 % erhalten werden.

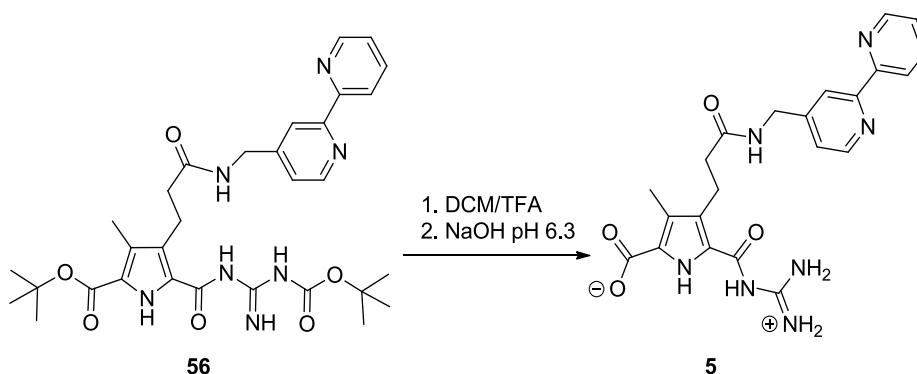


Abbildung 122: Synthese des Zwitterions 5.

Das Bipyridin **56** wurde in einer Mischung aus DCM/TFA gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Im Anschluss wurden das DCM sowie die überschüssige TFA entfernt. Der Rückstand wurde in 5%iger HCl aufgenommen und gefriertrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in wenig Methanol gelöst und die Menge an Wasser zugegeben, ohne Entstehung ein Niederschlag. Im Anschluss wurde der pH-Wert mit einer Natriumhydroxid-Lösung auf 6.3 eingestellt, um das Zwitterion **5** zu erhalten. Nach Filtration und Trocknung konnte eine Ausbeute von 92 % erreicht werden.

### 5.5.2 Darstellung eines Bipyridins mit zwei zwitterionischen Bindungsstellen

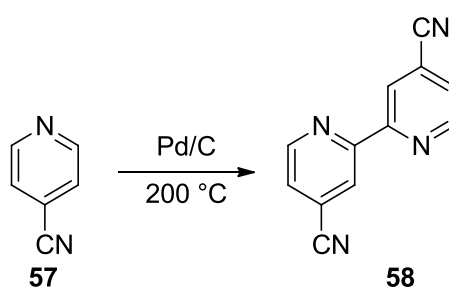


Abbildung 123: Palladium katalysierte Bipyridin Synthese. <sup>[144]</sup>

4-Cyanopyridin **57** und Pd/C wurden in einem Kolben (min. 250 mL) mit Luftkühler eingewogen und drei Tage unter Argon bei 200 °C zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Katalysators kann das Edukt **57** von Produkt **58** sublimiert werden. Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt der Literatur entsprechend 30 %.

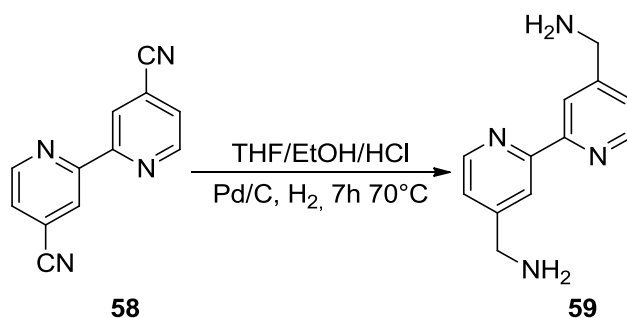


Abbildung 124: Reduktion von aromatischen Nitrilen.<sup>[142]</sup>

Das Bipyridin **58** und Pd/C wurden in einer Lösung aus THF/Ethanol/konz. HCl suspendiert und für 7 Stunden bei 70 °C unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt **59** mit einer Ausbeute von 41 % erhalten werden.

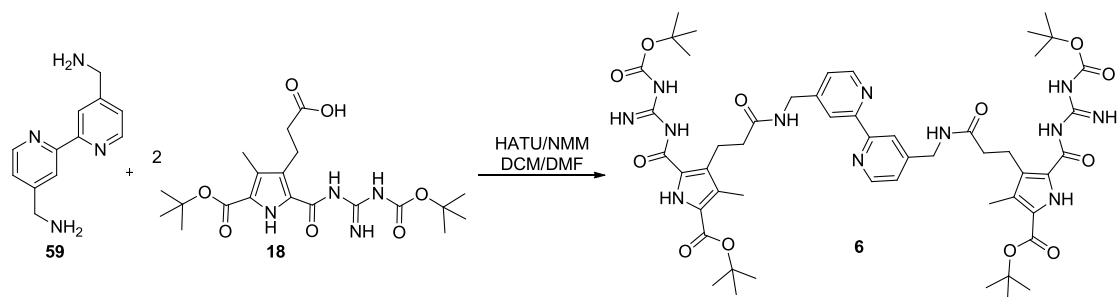


Abbildung 125: Amid-Kupplung des Diamin **59** mit dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivat **18**.

Das Diamin **59** wurde mit dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivat **18**, HATU, NMM in einem Gemisch aus DCM/DMF gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung konnte das gewünschte Molekül in einer Ausbeute von 38 % erhalten werden. Reinheit und Identität des Produktes konnten lediglich mittels <sup>1</sup>H-NMR-Messungen erfolgen.

## 6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, eine neue Klasse von supramolekularen Verbindungen zu entwickeln, die sich durch eine orthogonale Schaltbarkeit auszeichnen. Die Verbindungen sollten polymere Netzwerke bilden, welche bei hohen Konzentrationen gelieren. Hierzu wurden neuartige heterokomplimentäre Monomere synthetisiert, die auf dem von *Schmuck et al.* entwickelten Guanidiniocarboxylpyrrolcarboxylat-Bindungsmotiv (zwitterionische Bindungsstelle) und einer Metall-Ligand-Bindungsstelle basieren (Abbildung 126).

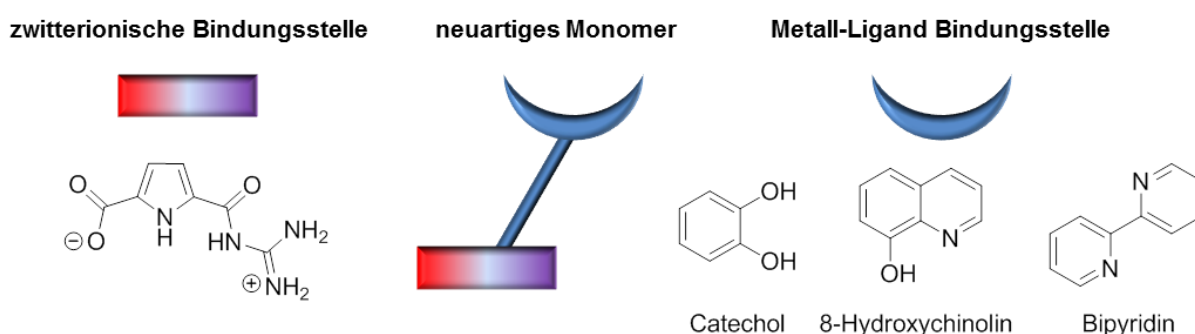


Abbildung 126: Schematische Darstellungen neuer, orthogonal schaltbarer Monomere.

Zur Synthese der neuen Monomere wurde Molekül **18** mit verschiedenen Metall-Ligand-Bindungsstellen verknüpft. <sup>[70]</sup> Dazu wurden literaturbekannte <sup>[40-46]</sup> Metall-Ligand-Bindungsstellen gewählt, die mit entsprechenden Metallionen oktaedrische Komplexe bilden. Nach der erfolgreichen Synthese wurden die Monomere auf ihre Polymerisationsfähigkeiten untersucht und die resultierenden supramolekularen Polymere analysiert werden. Hierbei lag der Fokus auf der Untersuchung von Polymeren in Lösungsmitteln wie DMSO und DMF. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit stellte dabei die Untersuchung der Selbstassemblierung der Monomere mit verschiedenen analytischen Methoden dar. Dadurch wurden nähere Informationen über die Aggregation und Schaltbarkeit durch externe Stimuli gewonnen werden. Neben der Synthese der orthogonal schaltbaren Monomere wurden zusätzlich leicht abgewandelte Vergleichssysteme hergestellt, um deren Eigenschaften parallel zu analysieren und ein besseres Verständnis der supramolekularen Systeme zu erhalten. Auf den folgenden Seiten werden alle Projekte sowie die entsprechenden Zielverbindungen zusammengefasst.

## 6.1 Auf Catechol 2 basierende Metallo-supramolekulare Polymere

Das erste Projekt umfasste die Herstellung des Catechol **2**, dessen geschützte Vorstufe (Molekül **32**) mit einer Reinheit > 90% synthetisiert werden konnte. Daraus konnte das entsprechende, in wässriger Lösung dimerisierte Zwitterion **2\*2** bei einem pH-Wert von 6.3 gefällt werden. Nach Deprotonierung des Dimers mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und durch Zugabe von Metallionen ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) konnten supramolekulare Polymere erhalten werden. Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen wurde sichergestellt, dass das Zwitterion erhalten blieb und das Dimer weder durch Zugabe von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  noch durch Metallacetylacetonate ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ ) in DMF bzw. DMSO dissoziierte. Anschließende Viskositätstitrationen,  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationen und ESI-MS-Messungen zeigten, dass sich mit den Zentralionen  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$ , wie bereits in der Literatur beschrieben, 3:1-Komplexe mit den Catechol-Einheiten bilden (Abbildung 127). Diese verdeutlichten, dass beide Bindungsmotive keinen direkten Einfluss auf die jeweilige Aggregation der anderen Bindungsstelle haben. Ferner konnte durch AFM-, TEM- und FESEM-Messungen belegt werden, dass sich supramolekulare Polymere bilden. Aufgrund der hohen Stabilität dieser Strukturen und deren Tendenz zur Interaktion mit dem Lösungsmittel entstanden Gele, die rheologisch untersucht wurden.

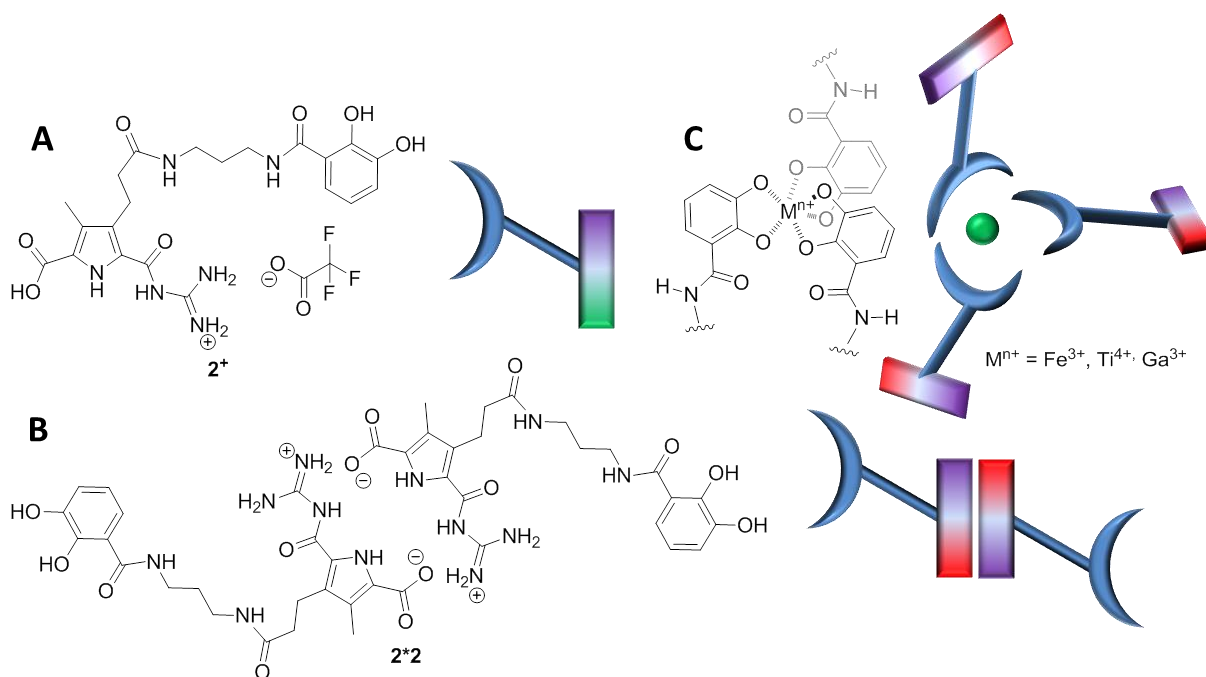


Abbildung 127: Monomer **2\*** und dessen Aggregationszustände, A) protonierte Form **2\***, B) dimerisiertes Zwitterion **2\*2**, C) supramolekulares Polymer auf Basis des 3:1-Komplexes mit  $\text{M}^{n+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ).

Im Vergleich zu den anderen verwendeten Metallionen ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) wies das mit  $\text{Ga}^{3+}$  gebildete supramolekulare Gel die mit Abstand höchste Stabilität bzw. die kleinste Sol-Gel-Übergangskonzentration von 10 mM in DMSO (0.74  $\omega\%$ ) auf. Des Weiteren zeigten die Untersuchungen eine unerwartete Empfindlichkeit der Kombination von  $\text{Ga}^{3+}$  und Monomer **2** gegenüber Chloridionen, wodurch sich eine weitere Möglichkeit der Schaltbarkeit mittels Chloridionen/Silber(I)ionen eröffnete. Die rheologische Messungen ergaben, dass bereits Spuren von Chloridionen die Stabilität des supramolekularen  $\text{Ga}^{3+}$ -Gels um den Faktor 4 herabsetzten. Zusätzlich konnten mittels AFM- und TEM-Aufnahmen die entstandenen  $\text{Ga}^{3+}$ /Monomer **2** Strukturen genauer untersucht werden. Daraus ging hervor, dass die kleinsten Polymerstränge eine Dicke von 3 nm aufwiesen bzw. sich mehrere dieser Stränge zu dicken Polymersträngen zusammenlagerten. Darüber hinaus wurden die Eigenschaften der Metallkomplexe mit denen des Vergleichszwitterions **1** und dessen analogen Metallkomplexen verglichen.

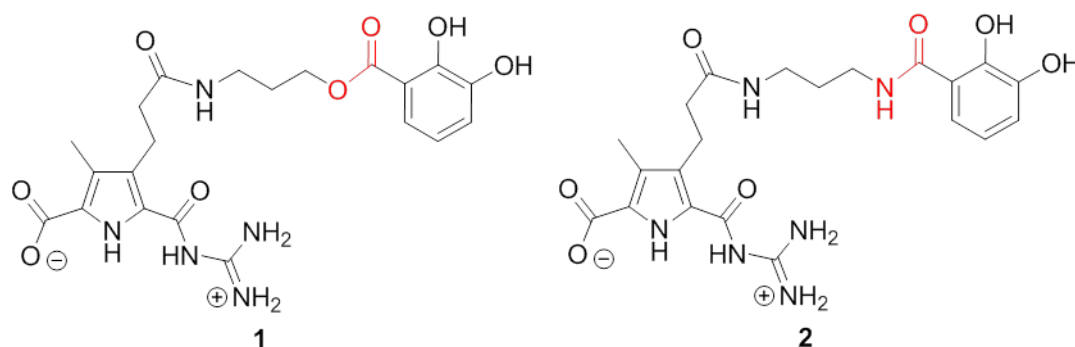


Abbildung 128: Vergleichszwitterion **1** und Zwitterion **2**.

Zunächst wurden durch entsprechende ESI-MS-Experimente bestätigt, dass die beiden Systeme ein analoges Komplexierungsverhalten (3:1-Komplexe) aufwiesen, wodurch sich ein ähnliches Verhalten erschließen lassen müsste. Jedoch zeigten AFM- und TEM-Aufnahmen, dass der Ligand **1** mit den verwendeten Metallionen  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  keine supramolekularen Polymere ausbildete und daraus resultierend keine Gelbildung stattfand. Der Strukturvergleich von Molekül **1** mit Molekül **2** ließ vermuten, dass das voneinander abweichende Verhalten auf eine Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen sein könnte. Der abschließende Beweis dieser Hypothese durch weiterführende Untersuchungen steht noch aus.

## 6.2 Auf Chinolin 3 basierende Metallo-supramolekulare Polymere

Für das zweite Projekt wurde das Zwitterion **3** hergestellt, dessen Vorstufe **40** mit einer Reinheit > 90% (HPLC) synthetisiert werden konnte. Durch Entschützung mittels TFA und anschließendem Einstellen des pH-Werts auf 6.3 konnte das Ziel-Molekül **3** als zwitterionisches Dimer ausgefällt werden (Abbildung 129). Die Bildung des Zwitterions wurde durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen bestätigt.

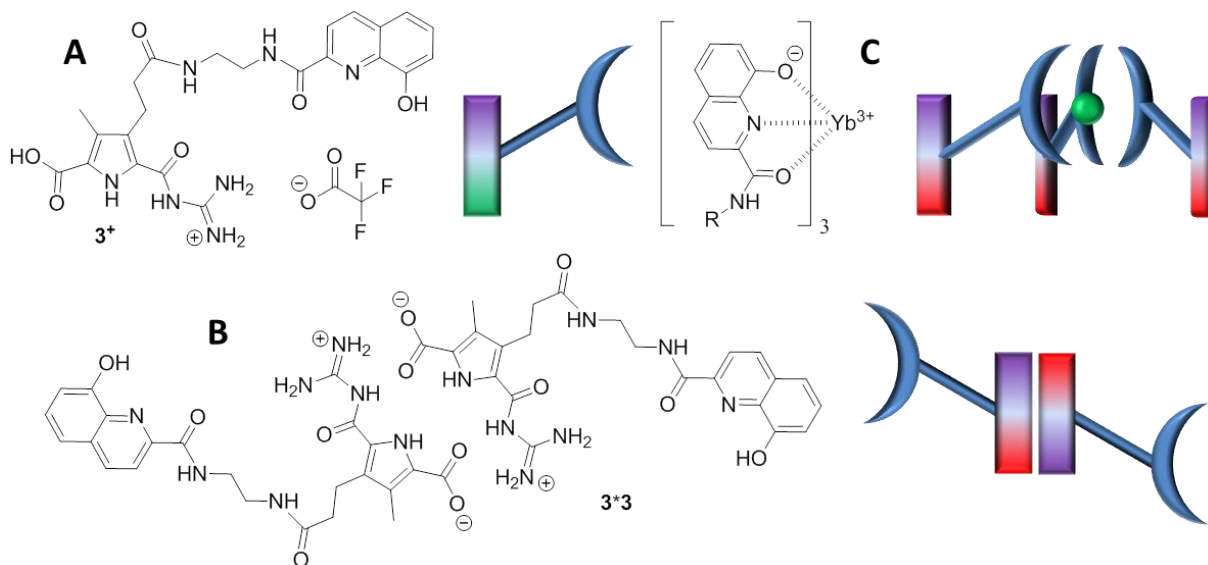


Abbildung 129: Monomer  $3^+$  und dessen Aggregationszustände, A) protonierte Form  $3^+$ , B) dimerisiertes Zwitterion  $3^*3$ , C) supramolekulares Polymer auf Basis des 3:1-Komplexes mit  $\text{Yb}^{3+}$ .

Durch entsprechende AFM-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass das Dimer **3\*3** bereits in seiner zwitterionischen Form ein Netzwerk in DMSO ausbildet. In Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[40-46]</sup> wurde dieses Aggregationsverhalten auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Chinolin-Einheiten, welche eine Dimerisierung begünstigen, zurückgeführt. Des Weiteren zeigte sich, dass das sich ausbildende supramolekulare Netzwerk eine derartige Stabilität aufwies, dass es bei Konzentrationen >60 mM (2.59 ω%) in DMSO ein trübes Gel ausbildete. Es konnte belegt werden, dass das zwitterionische Gel mehrere Schaltungsmöglichkeiten aufweist. Dieses konnte durch Schütteln sowie durch Erwärmen auf Temperaturen >120 °C in den Sol-Zustand überführt werden, bildet sich jedoch nach dem Abkühlen bzw. einer Ruhephase zurück. Diese Vorgänge lassen sich beliebig oft wiederholen sowie kombinieren. Zusätzlich konnte durch den Einsatz eines Stoppers (Molekül **41**, Abbildung 100, Seite 96) die Gelbildung irreversibel gestört werden und

eine erneute Gelierung blieb aus. Diese Untersuchungen bewiesen, dass beide Wechselwirkungen, somit die zwitterionische Dimerisierung zum Dimer **3\*3** und die Dimerisierung der Chinolin-Einheit, nötig sind, um ein supramolekulares Netzwerk auszubilden. Das entsprechend synthetisierte Vergleichsmolekül **4** zeigte lediglich eine Dimerisierung der zwitterionischen Bindungsstelle, was mittels  $^1\text{H}$ -NMR bestätigt wurde. Allerdings blieb eine Vernetzung bzw. Gelierung des Materials aus. Dies wurde auf die geringere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Chinolin-Einheiten zurückgeführt.

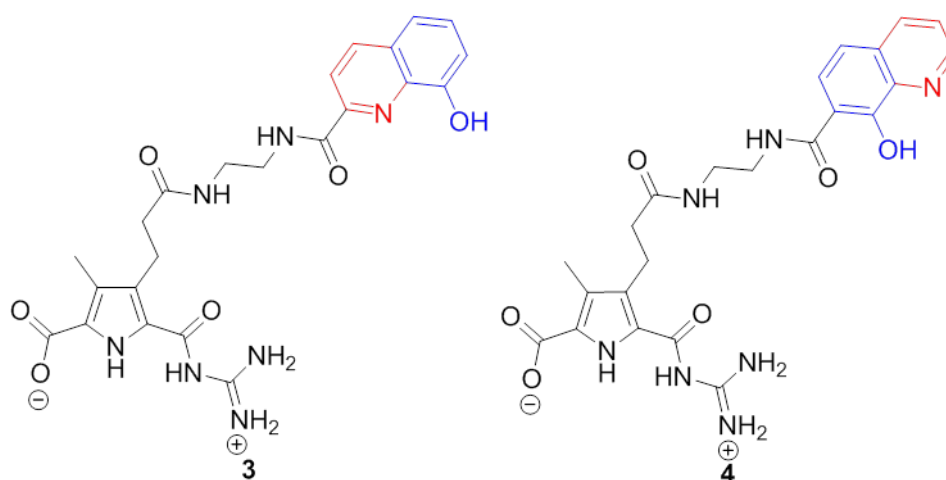


Abbildung 130: Vergleichszwitterion **4** und Zwitterion **3**.

Im Folgenden wurde das Verhalten des Liganden **3** in Verbindung mit  $\text{Yb}^{3+}$  untersucht. Durch ESI-MS Messungen konnte das für Chinolin bekannte <sup>[40-46]</sup> Metallion-Ligand-Verhältnis von 3 zu 1 auch für das orthogonal schaltbare Monomer **3** nachgewiesen werden. Dabei wurde zur Deprotonierung der aromatischen OH-Gruppe  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  eingesetzt. AFM-Messungen ergaben die Bildung eines supramolekularen Polymers mit Ytterbium(III), welches sich optisch wesentlich vom rein zwitterionischen System unterschied. Mit weiteren AFM-Aufnahmen konnte, durch den Einsatz von Säure, die Schaltung zwischen dem  $\text{Yb}^{3+}$ -Polymer und dem zwitterionischen Polymer dargestellt werden. Daraus folgte, dass der  $\text{Yb}^{3+}$ /Monomer **3** Komplex bei Konzentrationen oberhalb von 70 mM in DMSO (3.39  $\omega\%$ ) gelierte und eine Sol-Gel-Übergangstemperatur von 80 °C bei 100 mM in DMSO aufwies. Analog zum zwitterionischen Gel konnte das  $\text{Yb}^{3+}$ -Gel durch Schütteln in den Sol-Zustand überführt werden. Eine zusätzliche, reversible Schaltbarkeit ergab sich durch den Einsatz von EDTA. Dieser Chelatligand ermöglichte die selektive



---

Entfernung des  $\text{Yb}^{3+}$  aus dem Komplex sowie die Übertragung von Protonen auf das Chinolin. Dieser Vorgang ermöglichte die Schaltung vom  $\text{Yb}^{3+}$ -Gel zum zwitterionischen Gel. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde hierbei durch einen direkten Farbumschlag von gelb nach beige sichtbar. Des Weiteren wurde die Stabilität des zwitterionischen Gels mit der des  $\text{Yb}^{3+}$ -Gels durch Viskositätsmessungen verglichen, wodurch nochmals bestätigt werden konnte, dass das zwitterionische Gel stabiler als das  $\text{Yb}^{3+}$ -Gel ist. In abschließenden Messungen (AFM) zeigte das Vergleichsmolekül **4** mit  $\text{Yb}^{3+}$  kein ähnliches Aggregationsverhalten wie das des Moleküls **3**.

### 6.3 Grundbausteine für Metallo-supramolekulare Polymere auf der Basis von Bipyridinen

Für das letzte Projekt wurde das Zwitterion **5** hergestellt, dessen Vorstufe **56** mit einer Reinheit größer 90% (HPLC) synthetisiert werden konnte. Im Folgenden wurde mittels TFA entschützt und das Zwitterion **5** bei einem pH-Wert von 6.3 aus Wasser gefällt. In Anlehnung an das von *Schmuck et al.* entwickelte Molekül **B** (Abbildung 28, Seite 30) sollte dieses Molekül 3:1-Komplexe mit  $\text{Fe}^{2+}$  bilden. Die gewünschten 3:1-Komplexe konnten allerdings nicht nachgewiesen werden, sodass keine weiteren Untersuchungen zu diesem Molekül mit  $\text{Fe}^{2+}$  durchgeführt wurden.

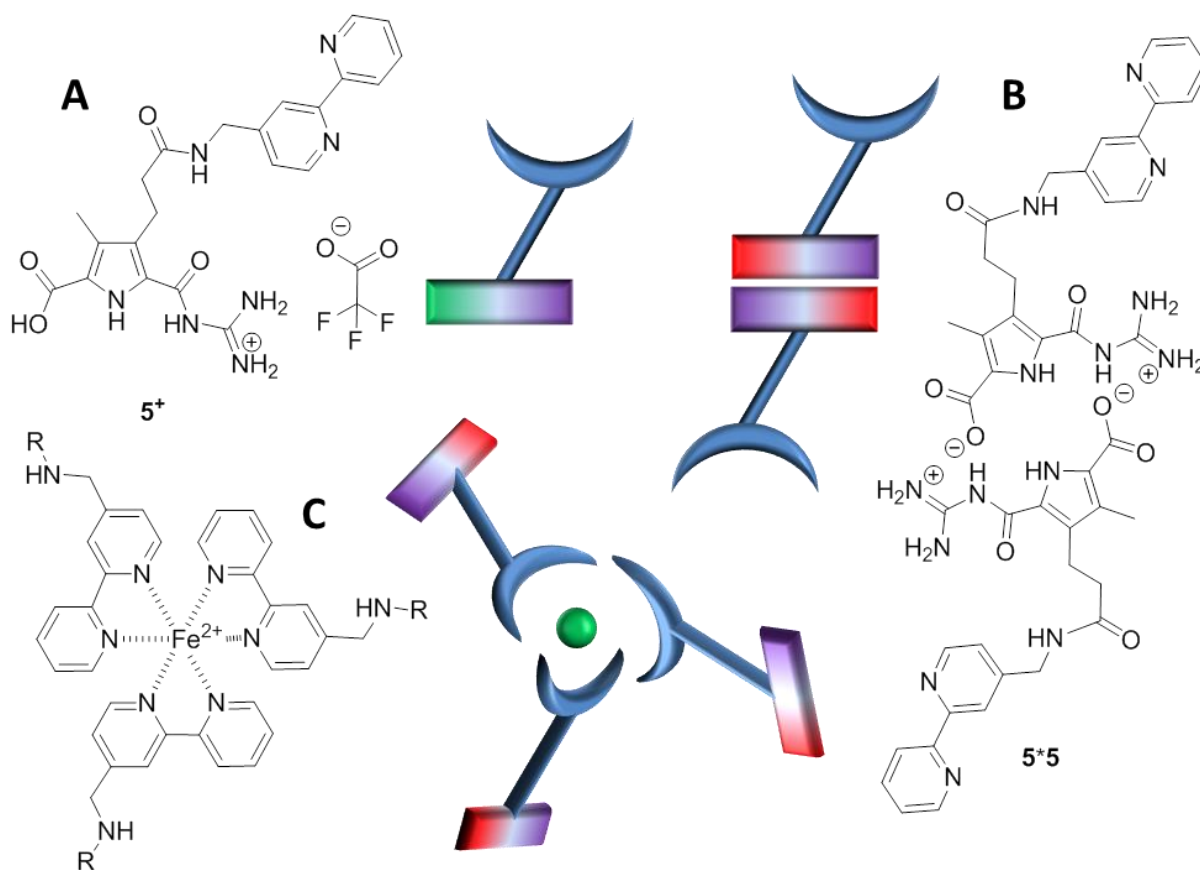


Abbildung 131: Monomer **5<sup>+</sup>** und dessen Aggregationszustände, A) protonierte Form **5<sup>+</sup>**, B) dimerisiertes Zwitterion **5\*5**, C) angestrebtes supramolekulares Polymer auf Basis des 3:1-Komplexes mit  $\text{Fe}^{2+}$ .

Für zukünftige Arbeiten bedeuteten diese Resultate, dass für die Komplexierung Metallionen mit Koordinationszahlen größer 6 verwendet werden sollten, da diese potentiell in der Lage sind, mehr als zwei Moleküle **5** zu koordinieren. In Anlehnung an Molekül **5** wurde ein weiteres Molekül **6** synthetisiert, um eine ausbleibende 3:1-Komplexierung zu umgehen (Abbildung 132). Molekül **6** sollte nach Entschützung

und pH-Wert-Einstellung (pH 6.3) ein mit sich selbst lineares Polymer bilden bzw. durch Zugabe entsprechender komplexierender Metallionen ein supramolekulares 3D-Netzwerk ausbilden, unabhängig davon, ob mit dem Metallion ein 2:1- oder ein 3:1-Komplex entstand.

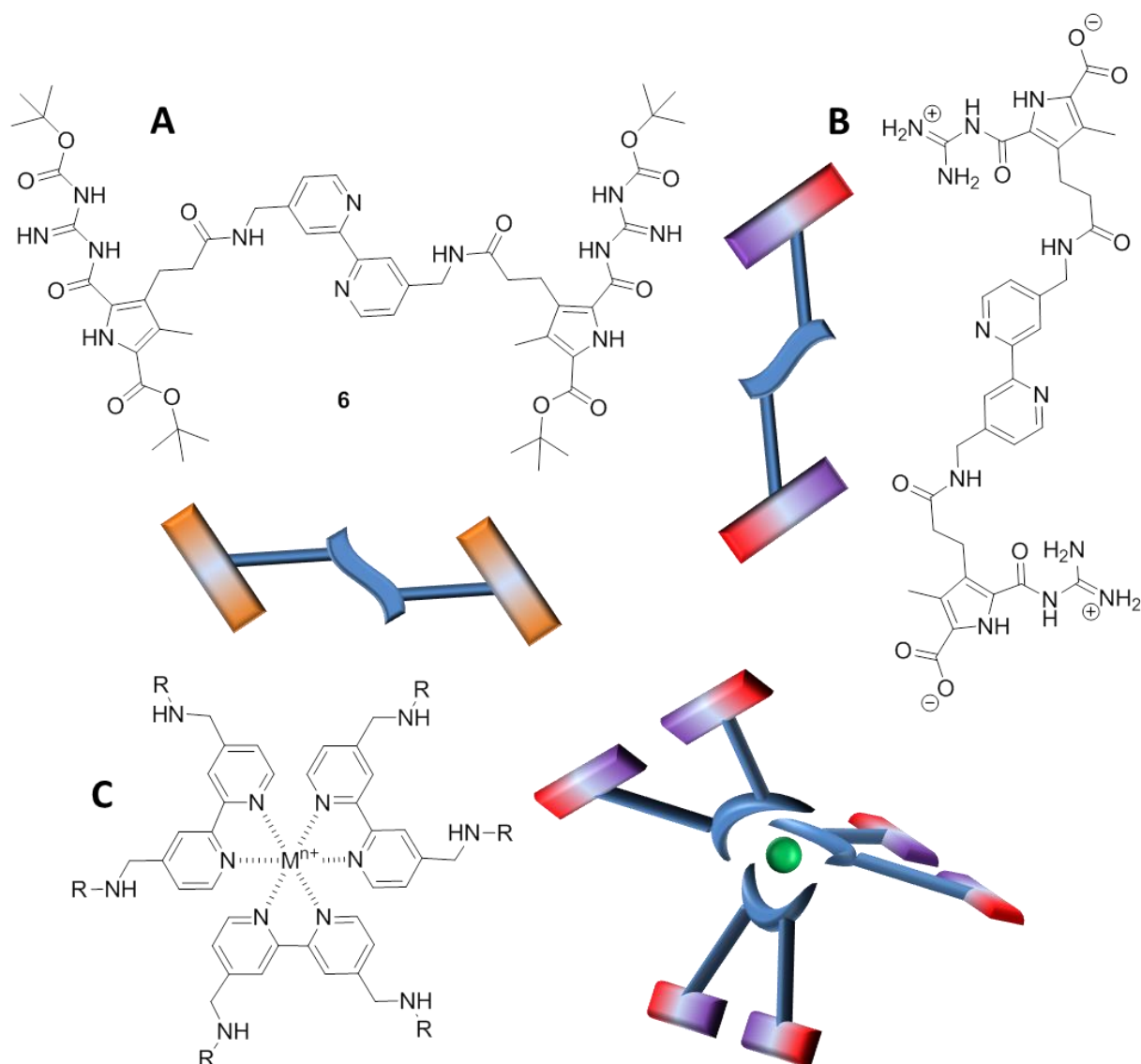


Abbildung 132: Monomer 6 und dessen potentielle Aggregationszustände, A) geschützte Form 6, B) zwitterionische Form als potentiell lineares supramolekulares Polymer C) potentiell supramolekulares Polymer auf Basis eines 3:1-Komplexes mit  $\text{M}^{n+}$ .

## 7 Summary

The focus of this thesis was the development of a new class of supramolecular compounds, characterized by orthogonal switching. The primary goal for the compounds was the formation of gel forming polymeric networks at high concentrations. For this purpose, novel hetero-complementary monomers, based on a guanidiniocarbonylpyrrolcarboxylate binding motif (previously developed by Schmuck *et al.*) and a metal-ligand binding site (Figure 126), were synthesized.

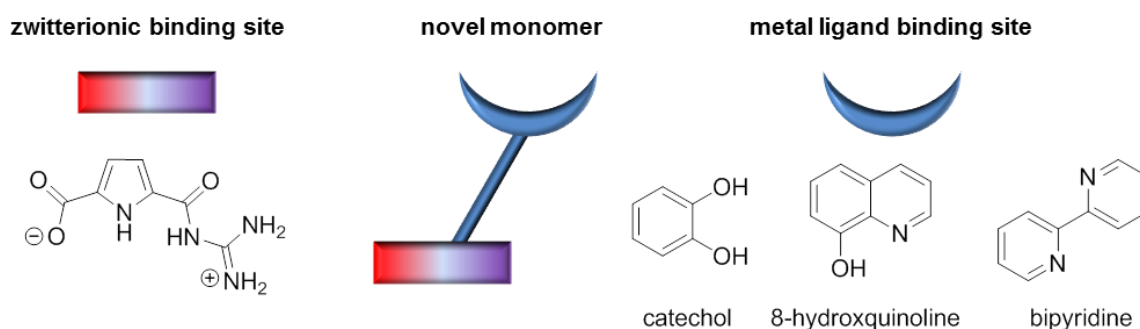


Figure 126: Schematic representations of new, orthogonally switchable monomers.

The synthesis of these new monomers was achieved by linking molecule **18**,<sup>[70]</sup> known to form octahedral complexes with corresponding metal ions,<sup>[40-46]</sup> to various metal-ligand binding sites. After successfully synthesizing the monomers, they were examined with regards their polymerizability. Any resulting supramolecular polymers were fully characterized, focusing on the behavior of these polymeric substances in solvents such as DMSO and DMF. Throughout this thesis, emphasis was placed on investigating the self-assembly with various analytical methods to obtain more information on the aggregation and switchability by external stimuli. In addition to the synthesis of the orthogonally switchable monomers, slightly modified control systems were also developed in order to analyze their properties in parallel and to obtain a better understanding of the supramolecular systems. The following pages will highlight the projects carried out and give an overview of the molecules synthesized.

## 7.1 Metallo-supramolecular polymers based on catechol 2

The first project comprises the preparation of catechol **2**. Its protected precursor **32** could be synthesized with a purity > 90% (as determined by HPLC), from which the corresponding zwitterion **2\*2** could be precipitated from an aqueous solution at pH 6.3. After deprotonation of the dimer with  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and the addition of metal ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ), supramolecular polymers could be obtained. It was ensured by  $^1\text{H}$ -NMR measurements that the zwitterion was retained and the dimer did not dissociate into DMF or DMSO either by addition of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  or metal acetylacetonates  $\{\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ga}(\text{acac})_3\}$ . Subsequent viscosity titrations,  $^1\text{H}$ -NMR titrations and ESI-MS measurements showed that 3:1-complexes with the catechol units are formed with the central ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$  as described in the literature (Figure 127). These observations indicated that both binding motifs have no direct influence on the respective aggregation of the other binding site. Furthermore, AFM, TEM and FESEM measurements have demonstrated that supramolecular polymers are formed. Due to the high stability of these structures and their tendency to interact with the solvent, gels developed and were subsequently rheologically examined.

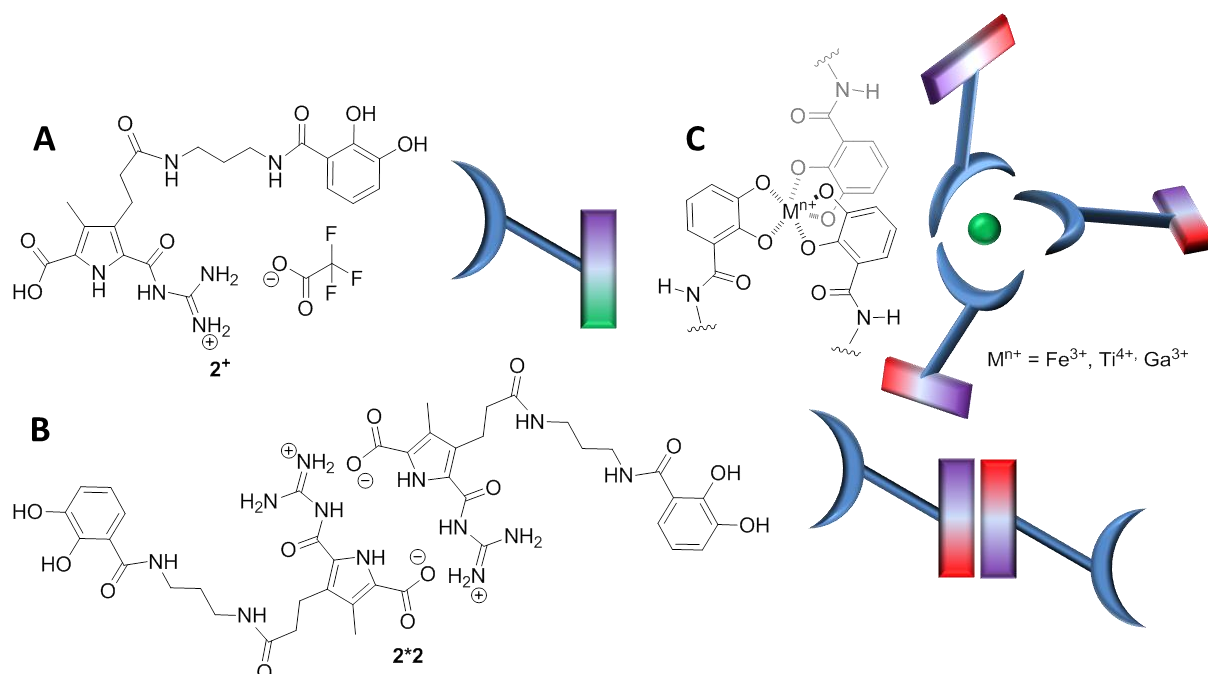


Figure 127133: Monomer **2\*** and its aggregation states, A) protonated form **2\***, B) dimerized zwitterion **2\*2**, C) supramolecular polymer based on the 3: 1 complex with  $\text{M}^{n+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ).

The supramolecular gel that formed with  $\text{Ga}^{3+}$  had by far the highest stability and the lowest sol-gel transition concentration of 10 mM in DMSO (0.74  $\omega\%$ ), when compared to the other metal ions ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) used. Furthermore, the investigations showed an unexpected sensitivity of the combination of  $\text{Ga}^{3+}$  and monomer **2** against chloride ions, which opened up a further possibility of switching by chloride ions/silver(I) ions. The rheological measurements showed that even traces of chloride ions reduce the stability of the supramolecular  $\text{Ga}^{3+}$  gel by a factor of four. In addition, the resulting  $\text{Ga}^{3+}$ /monomer **2** structures could be investigated more closely using AFM and TEM. This showed that the smallest polymer strands had a thickness of 3 nm, and that several of these strands were composed to thicker polymer strands. In addition, the properties of the metal complexes were compared with those of the relative zwitterion **1** and its analogous metal complexes (figure 128).

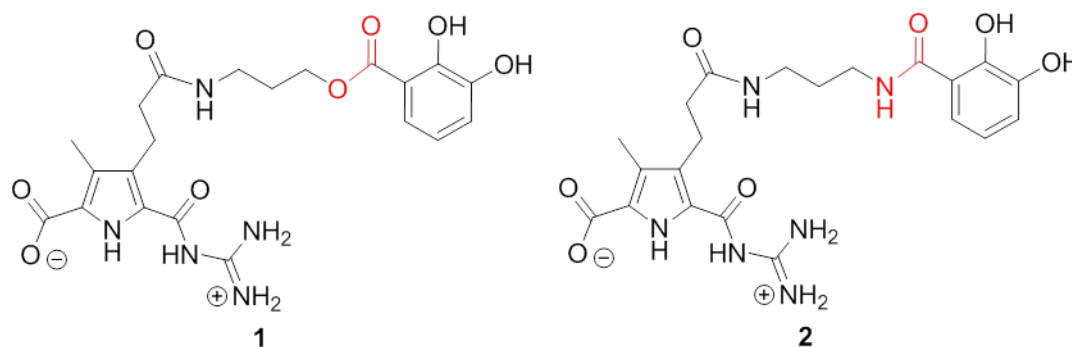


Figure 128: Comparative zwitterion **1** and zwitterion **2**.

Following ESI-MS experiments confirmed that the two systems had an analogous complexing demeanor (3:1-complexes), which would lead to a similar behavior. However, AFM- and TEM-images showed that the ligand **1** did not form supramolecular polymers with the metal ions  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  used, resulting in no gel being formed. The structural comparison of molecule **1** with molecule **2** suggested that the diverging behavior could be due to hydrogen bonding. The final proof of this hypothesis by further research is still pending.

## 7.2 Quinoline 3 based metallo-supramolecular polymeres

During the second project, zwitterion **3** was successfully synthesized, the precursor of which, **40**, was obtained with a purity >90% (as determined by HPLC). Target molecule **3** could be precipitated as a zwitterionic dimer (Figure 129) by deprotection with TFA and adjustment of the pH to 6.3. The formation of the zwitterion was confirmed by  $^1\text{H}$ -NMR measurements.

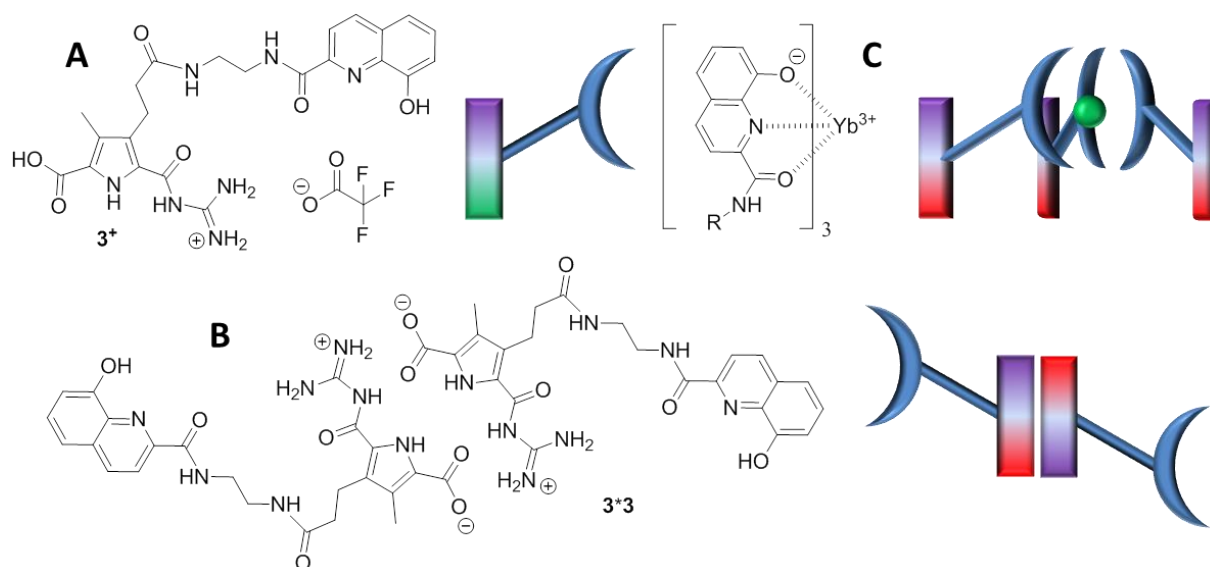


Figure 129: monomer **3**<sup>+</sup> and its aggregation states, A) protonated form **3**<sup>+</sup>, B) dimerized zwitterion **3**\***3**, C) supramolecular polymer based on the 3:1-complex with  $\text{Yb}^{3+}$ .

Corresponding AFM measurements show that the dimer **3**\***3** forms a network in DMSO in its previous zwitterionic form. In agreement with the literature<sup>[40-46]</sup>, this aggregation behavior was attributed to hydrogen bonds between the quinoline units (dimerization). Furthermore, the formed supramolecular network showed such a high stability that it formed a turbid gel at concentrations >60 mM (2.59 ω%) in DMSO. It was revealed that the zwitterionic gel has several switching possibilities. It could be converted into the sol state by shaking, as well as by heating to temperatures >120 °C. It was able to re-gel after cooling to room temperature or a resting phase. These processes can be repeated and combined as often as required. In addition, by the use of a stopper (molecule **41**, Figure 100, page 102), gel formation could be irreversibly disturbed. These studies have shown that both interactions are necessary to form a supramolecular network, hence the zwitterionic dimerization to

dimer **3\*3** and the dimerization of the quinoline moiety. The correspondingly synthesized control molecule **4** only showed a dimerization of the zwitterionic binding site, which was confirmed by  $^1\text{H-NMR}$ . However, crosslinking or gelling of the material was not observed. This was attributed to the lower number of hydrogen bonds between the quinoline units.

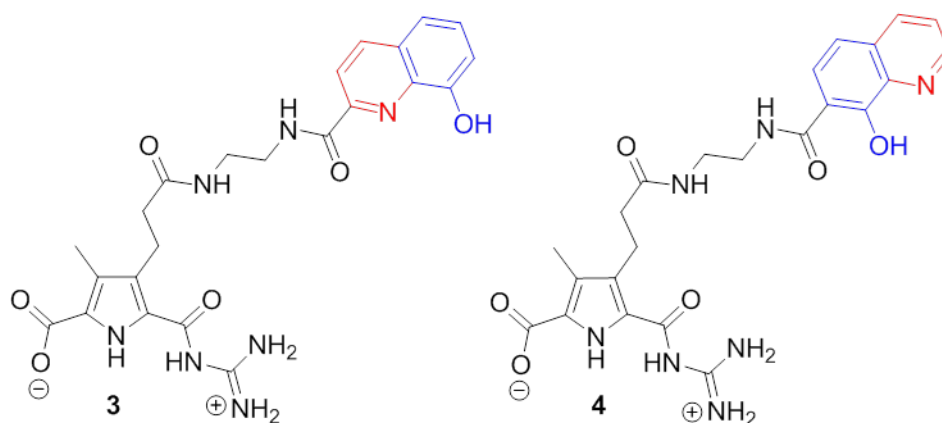


Figure 130: Comparative zwitterion **4** and zwitterion **3**.

Following this, the behavior of ligand **3** in conjunction with  $\text{Yb}^{3+}$  was investigated. The metal ion-ligand ratio of 3 to 1 known for quinoline could also be detected <sup>[40-46]</sup> for the monomer **3** by ESI-MS measurements. The aromatic OH group was deprotonated using  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . AFM measurements revealed the formation of a supra-molecular polymer with ytterbium(III), which differed optically from the zwitterionic system. Employing further AFM images after the addition of acid, the switch between the  $\text{Yb}^{3+}$  polymer and the zwitterionic polymer could be represented. The  $\text{Yb}^{3+}$ /monomer **3** complex gelled at concentrations above 70 mM in DMSO (3.39  $\omega\%$ ) and had a sol-gel transition temperature of 80  $^\circ\text{C}$  at 100 mM in DMSO. Analogous to the zwitterionic gel, the  $\text{Yb}^{3+}$  gel could be converted into the sol state by shaking. An additional, reversible switchability resulted from the use of EDTA. This chelate ligand allowed the selective removal of the  $\text{Yb}^{3+}$  from the complex and the transfer of protons to the quinoline. This endorsed the switch from the  $\text{Yb}^{3+}$  gel to the zwitterionic gel. A direct color change from yellow to beige indicated that the reaction had gone to completion. Furthermore, the stabilities of the zwitterionic gel and the  $\text{Yb}^{3+}$  gel were compared by viscosity measurements, whereby it was repeatedly confirmed that the zwitterionic gel is more stable than the  $\text{Yb}^{3+}$  gel. In final AFM measurements the reference molecule **4** and  $\text{Yb}^{3+}$  showed no aggregation behavior similar to that of molecule **3**.



### 7.3 Basic building blocks for metallo-supramolecular polymers based on bipyridines

For the last project zwitterion **5** was produced. The precursor **56** could be synthesized with a purity of >90% (as determined by HPLC). Following the synthesis, the precursor was deprotected with TFA and zwitterion **5** was precipitated from water at a pH of 6.3. In accordance with molecule B, developed by Schmuck *et al.*, this molecule should form 3:1-complexes with  $\text{Fe}^{2+}$ . However, the desired 3:1-complexes could not be detected, so that no further studies with  $\text{Fe}^{2+}$  on this molecule were carried out.

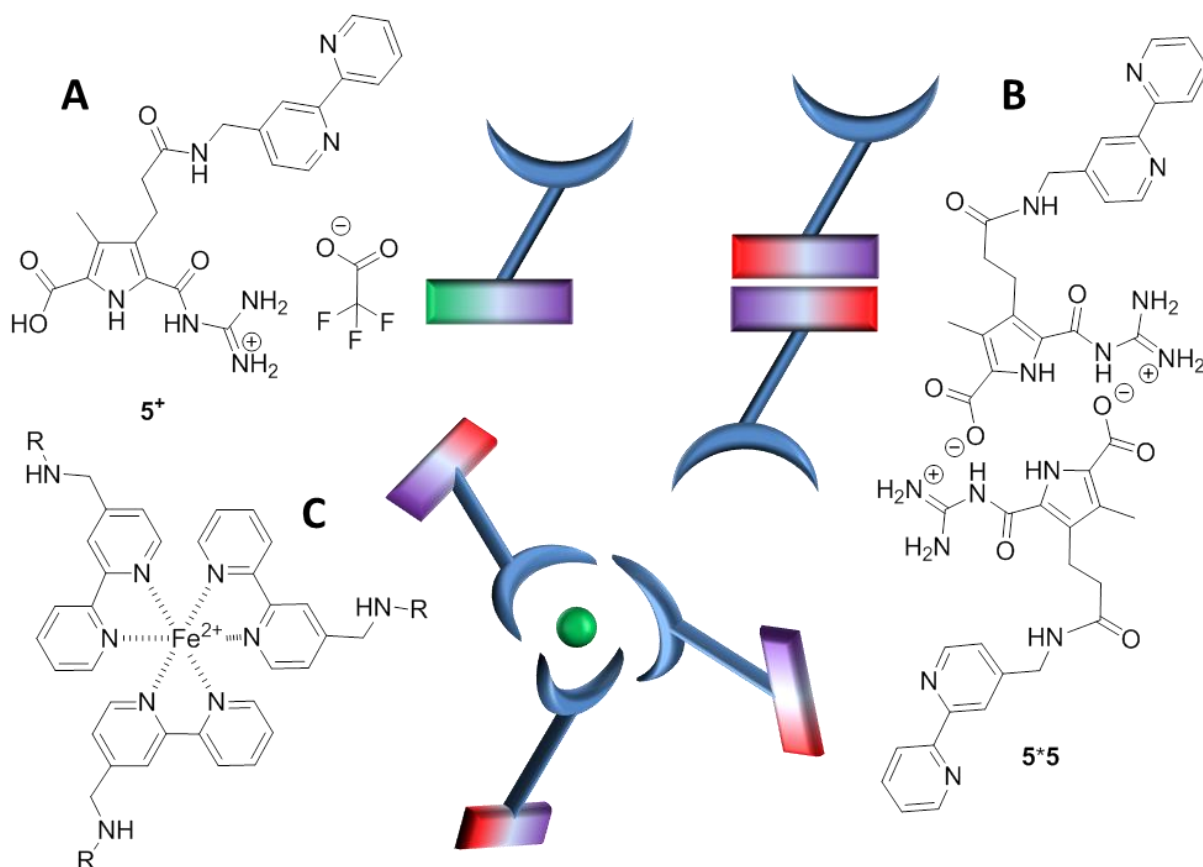
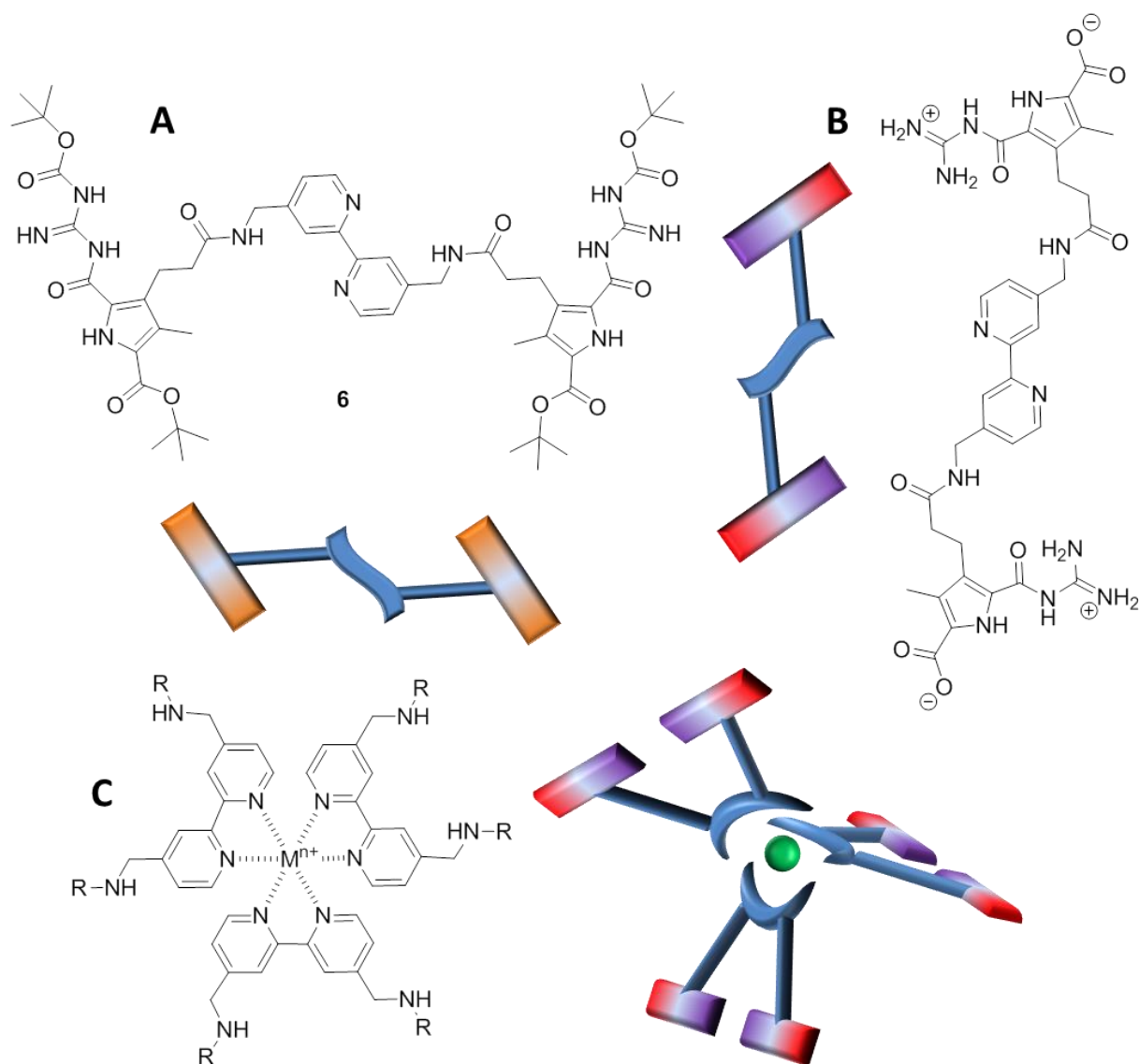


Figure 131: monomer **5**<sup>+</sup> and its aggregation states, A) protonated form **5**<sup>+</sup>, B) dimerized zwitterion **5**<sup>+</sup>**5**<sup>-</sup>, C) supramolecular polymer based on the 3:1 complex with  $\text{Fe}^{2+}$ .

For future work, these results signpost that metal ions with coordination numbers greater than 6 should be used for complexation, as they are potentially capable of coordinating more than two molecules of **5**. In conformity with molecule **5**, another molecule **6** was synthesized to avoid a 3:1-complexation (Figure 132). After

deprotection and pH adjustment (pH 6.3), molecule **6** should form a self-linear polymer or form a supramolecular 3D network by adding appropriate complexing metal ions, irrespective of whether the metal ion form a 2:1- or a 3:1-complex.



**Figure 132: monomer 6 and its potential aggregation states, A) protected form 6 B) zwitterionic form as potential linear supramolecular polymer C) potential supramolecular polymer based on a 3:1-complex with  $M^{n+}$ .**

---

## 8 Experimentaltail

### 8.1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden

#### ***Lösemittel und Chemikalien***

Die Lösemittel wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weiter Reinigung oder Trocknung in der vom Hersteller gelieferten Form verwendet. Die mit abs. gekennzeichneten Lösungsmittel wurden nach den Methoden der allgemeinen Laborpraxis getrocknet bzw. gereinigt. Die kommerziell erworbenen Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

#### ***Schutzgas***

Als Schutzgas diente Argon (99.99 %) der Firma Linde, welches vor Gebrauch über Calciumchlorid und Silikagel getrocknet wurde.

#### ***Vakuumpumpen***

- *Vacuubrand* Membranpumpen verschiedener Typen
- *Vacuubrand* Ölpumpen verschiedener Typen

#### ***Gefriertrocknung***

- *Christ*-Alpha 1-4 2D Plus

#### ***Dünnschichtchromatographie (DC)***

Zu Reaktionskontrollen bzw.  $R_f$ -Wert Bestimmungen wurden folgende Fertigfolien verwendet:

- *Macherey-Nagel* POLYGRAM SIL G/UV254 (40 × 80 mm Platten, 0.25 mm)
- *Macherey-Nagel* AluGRAM RP-18 W/UV254 (20 × 20 cm Folien, 0.15 mm Schichtdicke)
- *Macherey-Nagel* POLYGRAM ALOX N/UV254 (40 × 80 mm Platten, 0.25 mm)

---

Die verwendeten Laufmittelgemische sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben bzw. erfolgte die Detektion mit Hilfe einer laborüblichen Handlampe und nicht mittels verschiedener Wellenlängen ( $\lambda = 254 \text{ nm}$  und  $366 \text{ nm}$ ).

### **Säulenchromatographie**

Die Flash-Chromatographie zur Reinigung der Substanzen wurde mit verschiedenen Materialien durchgeführt.

- *Macherey-Nagel* MN-Aluminiumoxid, basisch 90, Aktivitätsstufe 1
- *Macherey-Nagel* Kieselgel 60 M, 0.04–0.063 mm

Die zur Chromatographie eingesetzten Lösungsmittel wurden in Volumenverhältnissen (v/v) gemischt bzw. angegeben. Das basische Aluminiumoxid wurde in der Aktivitätsstufe 2 eingesetzt, wodurch die Aktivitätsstufe 1 mit 3 % Wasser deaktiviert werden musste. <sup>[145]</sup>

### **Preparative „Medium Performance Liquid Chromatography“ (MPLC)**

- *Armen Instrument* Spot Liquid Chromatography Flash

Säulenmaterial:

- *YMC* ODS-A RP-18 Material (Porengröße  $200 \text{ \AA}$ , Partikelgröße  $5\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$ )

Die entsprechenden Lösemittelgemische sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

### **Schmelzpunkte (Smp.)**

- *Büchi* Melting Point B-540

Die Schmelzpunkte wurden in handelsüblichen offenen Glaskapillaren der Firma Marienfeld ( $100 \times 1.0 \text{ mm}$ ) bestimmt und sind nicht korrigiert worden.

### **Massenspektrometrie (MS und HS-MS)**

- *Bruker* amaZon SL und *Bruker* maXis 4G

---

## Kernresonanzspektroskopie (NMR)

- Bruker DMX 300 MHz ( $^1\text{H}$ : 300 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 75 MHz)
- Bruker DRX 500 MHz ( $^1\text{H}$ : 500 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 126 MHz)
- Bruker Avance III HD 600 MHz ( $^1\text{H}$ : 600 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 151 MHz)

Die Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in parts per million [ppm], bezogen auf die  $\delta$ -Skala angegeben. Die angegebenen deuterierten Lösemittel wurden als interner Standard verwendet.

Tabelle 6: Verwendete NMR-Lösemittel und ihre  $^1\text{H}$  bzw.  $^{13}\text{C}$  Kalibrier-Verschiebung

Lösemittel	$^1\text{H}$ Verschiebung	$^{13}\text{C}$ Verschiebung
DMSO- $d_6$	2.5 ppm	39.52 ppm
$\text{CDCl}_3$	7.26 ppm	77.16 ppm

Die Kopplungskonstanten sind in Hertz [Hz], in der Form  $^nJ = \text{xx.x Hz}$ , auf eine Nachkommastelle angegeben. Die entsprechenden Aufspaltungen der einzelnen Resonanzsignale sind mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet.

Tabelle 7: Übersicht der Abkürzungen der entsprechenden Resonanzsignale.

Aufspaltung	Abkürzung
Singulett	s
Duplett	d
Triplett	t
Quartett	q
Quintett	qui
Multiplett	m

Die Interpretation der Spektren erfolgte nach erster Ordnung, wobei die Zuordnung der einzelnen Signale, soweit wie möglich, mittels Literaturrecherchen, Inkrement-Berechnung und 2D-NMR erfolgte. <sup>[146]</sup>

### FT-Infrarot Spektroskopie (FT-IR)

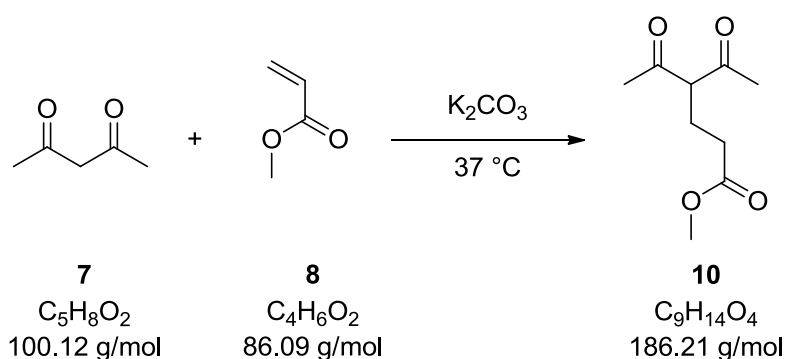
- Varian 3100 FT-IR Excalibur Series

Die Wellenzahlen für die Lage der Banden werden als  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, dabei wird die Bandenintensität wie folgt abgekürzt. Die Messungen erfolgten alle mittels ATR-Sonde.

Tabelle 8: Bandenintensitäten und Ihre jeweilige Abkürzung

Bandenintensität	Abkürzung
stark	s
mittel	m
schwach	w

## 8.2 Darstellung des Pyrrol-Carbonsäure- Derivats 18



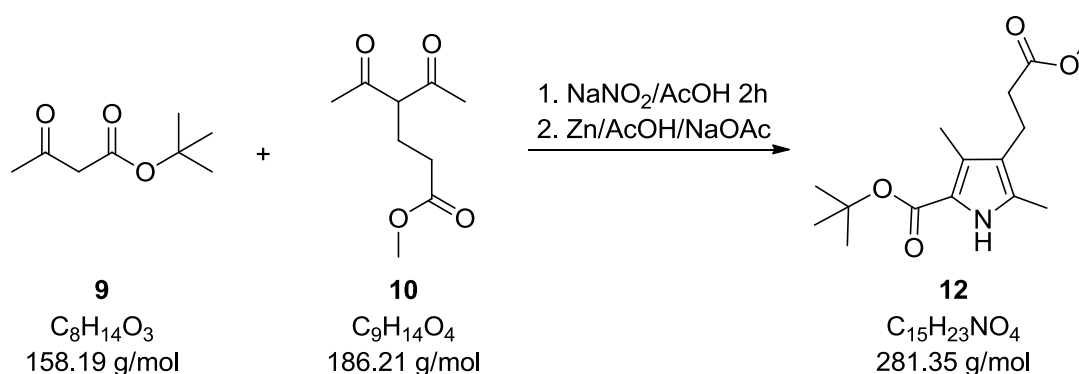
Das Edukt **7** (56.0 g, 0.56 mol, 2.8 eq), Methylacrylat **8** (17.2 g, 0.2 mol, 1 eq) und 23.0 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurden in einen 500 mL Kolben gegeben und mittels KPG-Rührer für 24 h bei 37 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Rückstand abfiltriert und mit  $\text{CHCl}_3$  (400 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das gewünschte Produkt **10** anschließend abdestilliert (116 °C, 1.7 bar). Es konnten 29 g (0.16 mol) an Produkt **10** erhalten werden, was einer Ausbeute von 93 % entspricht.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.09-2.14 (m, 6 H), 2.17 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.28 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.35-2.39 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 2.55-2.59 (m, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.64 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.66 (s, 1 H), 3.70 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 1 H, CO<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.96 (CH<sub>2</sub>), 22.98 (Enol-CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>3</sub>), 31.5, 34.7 (CH<sub>2</sub>), 51.8 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 67.2 (CO<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>), 108.8 (En-C<sub>q</sub>), 173.0, 173.1 (Enol-C<sub>q</sub>/CO<sub>2</sub>Me), 191.4 (Carbonyl-CO, Enolform), 203.8 (Carbonyl-CO, Diketoform)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3266 (w), 1725 (m), 1696 (s), 1434 (m), 1360 (m), 1250 (s), 1175 (m), 900 (s), 781 (s), 766 (s), 746 (s), 736 (s), 707 (s) cm<sup>-1</sup>

**ESI-MS (MeOH):** m/z 209.08 ([C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>NaO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, berechnet 209.08)



*tert*-Butyl-3-oxobutanoat **9** (25.3 g, 0.16 mol, 1 eq) wurde in 45 mL Essigsäure gelöst, auf 5 °C gekühlt und anschließend wurden 11.1 g NaNO<sub>3</sub> (0.13 mol, 0.8 eq) in wenig Wasser zugetropft. Die Reaktion war nach 2.5 h beendet. Die Vollständigkeit des Reaktionsablaufs wurde mittels DC kontrolliert. Im Anschluss wurden Zink (31.4 g, 0.48 mol, 3 eq), Natriumacetat (32.8 g, 0.4 mol, 2.5 eq) und Methyl-4-acetyl-5-oxohexanoat **10** (29.0 g, 0.15 mol, 1 eq) auf 0 °C gekühlt und das Produkt der oben beschriebenen Reaktion langsam zugetropft. Nach 2 h konnten weitere 3 eq Zink zugegeben und für weitere 15 h bei 65 °C mittels KPG-Rührer gerührt werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf 1.5 L Eiswasser gegossen, filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde in Ethanol gelöst und das Lösungsmittel unter Vakuum so weit ausgeschaltet, dass sich erste Kristalle bildeten. Nach Bildung der ersten Kristalle wurde das Vakuum abgestellt und

die Reaktionslösung über Nacht zur vollständigen Kristallisation kühl gelagert. Im Anschluss wurde das Produkt abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es konnten 13.51 g (48.0 mmol) des Produktes **12**, was einer Ausbeute von 30 % entspricht, erhalten werden.

**Smp.:** 97 °C

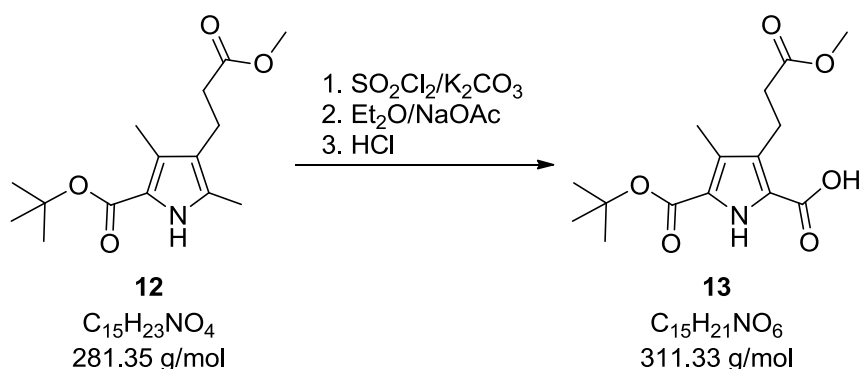
**R<sub>f</sub>:** 0.52 (SiO<sub>2</sub>, *n*-Hexan/EE = 4:1)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ = 1.49 (s, 9 H, <sup>*t*</sup>Bu), 2.11 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.35 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.56 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>), 3.56 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.81 (s, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ = 10.3, 10.7 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 19.2 (C, Py-CH<sub>2</sub>), 28.2 (C, <sup>*t*</sup>Bu), 34.5 (C, Py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 51.2 (C, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 78.8 (C<sub>q</sub>, <sup>*t*</sup>Bu), 117.3, 118.8, 124.8, 129.7 (C<sub>q</sub>, Py-C<sub>q</sub>), 160.5 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub>Bu<sup>*t*</sup>), 172.8 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub>Me)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3298 (w), 1703 (s), 1661 (m), 1430 (m), 1364 (s), 1289 (s), 1251 (s), 1159 (m), 1086 (m) cm<sup>-1</sup>

**ESI-MS (MeOH):** *m/z* 304.14 ([C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NNaO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, berechnet 304.15)



In einem ausgeheizten Kolben wurden das Pyrrol **12** (6.6 g, 22.4 mmol, 1 eq) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (12.9 g, 93.2 mmol, 4 eq) unter Argon in 150 mL trockenem Diethylether vorgelegt und mit einem Aceton-Trockeneisbad auf -25 °C gekühlt. Anschließend erfolgte innerhalb von 50 min eine Zugabe von Sulfurylchlorid (6.5 mL 74.8 mmol, 3.2



eq). Die Kühlung wurde entfernt, das Gemisch unter Lichtausschluss langsam auf Raumtemperatur gebracht und daraufhin 6.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde bis auf wenige Milliliter unter vermindertem Druck eingeeengt. Der so erhaltene, ölige Rückstand wurde in 400 mL H<sub>2</sub>O/Dioxan (1:1) gelöst und mit 20.0 g (244 mmol, 10.5 eq) NaOAc versetzt. Das Gemisch wurde für 2 h bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene Lösung wurde auf 0 °C gebracht und mit verdünnter HCl auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Es wurde zügig dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen achtmal mit je 100 mL halbgesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Dabei wurde jede Fraktion einzeln aufgefangen, im Eisbad gekühlt und mit konzentrierter HCl auf pH 1 gebracht. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. So konnte ein weiß-beiger Feststoff (**13**, 2.5 g, 38 %) isoliert werden.

**Smp.:** 169 °C

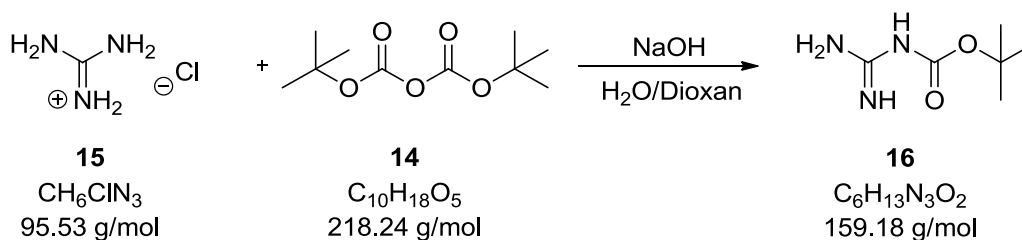
**R<sub>f</sub>:** 0.39 (SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat = 1:1 + 1 % AcOH)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.52 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 2.17 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.44 (t, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.90 (t, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.57 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.26 (s, 1 H, NH), 12.81 (bs, 1 H, CO<sub>2</sub>H)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 9.68 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 19.7 (C, Py-CH<sub>2</sub>), 30.0 (C, <sup>t</sup>Bu), 34.3 (C, Py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 51.2 (C, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 80.6 (C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 122.0, 122.7, 125.0, 128.5 (C<sub>q</sub>, Py-C<sub>q</sub>), 159.9, 161.7 (C<sub>q</sub>, COOH), 172.7 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub>Me)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3347 (m), 3247 (s), 3027 (m), 2873 (w), 1737 (s), 1716 (s), 1481 (s), 1400 (m), 1272 (s), 1160 (s) cm<sup>-1</sup>

**ESI-MS (MeOH):** m/z 310.12 ([C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, berechnet 310.13)



In einem Kolben wurden 50 mL Wasser mit Guanidiniumhydrochlorid **15** (26.3 g, 0.275 mol, 5 eq) und NaOH (12.0 g, 0.30 mol, 5.5 eq) vorgelegt, Di-*tert*-butyldicarbonat **14** (12.0 g, 0.055 mol, 1 eq) in 100 mL Dioxan gelöst und bei Raumtemperatur langsam zu getropft (ca. 5 h). Anschließend wurde das Gemisch 18 h bei Raumtemperatur weiter gerührt. Im Folgenden wurde Ethylacetat (dreimal 100 mL) extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und ein farbloser Feststoff **16** (8.8 g, 55 mmol, 98 %) erhalten.

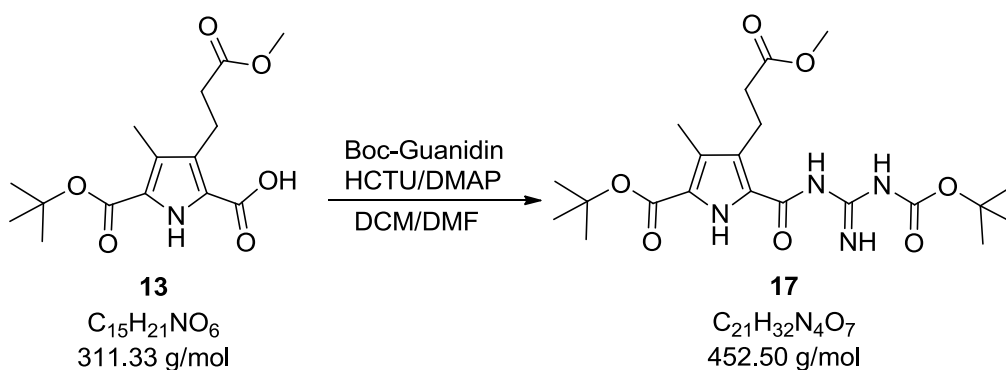
**Smp.:** 168 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ = 1.33 (s, 9 H, *t*Bu), 6.82 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>): δ = 28.21 (3 C, CH<sub>3</sub>, *t*Bu), 75.49 (C<sub>q</sub>, *t*Bu), 162.66 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub>*t*Bu), 163.2 (C<sub>q</sub>, CN<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3441 (s), 3400 (s), 3312 (s), 3155 (s), 2975 (s), 1651 (s), 1599 (s), 1532 (s), 1308 (s), 1253 (m), 1177 (m), 1137 (m), 1063 (m), 951 (w), 873 (w), 804 (m) cm<sup>-1</sup>

**ESI-MS (MeOH):** *m/z* = 182.06 ([C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na]<sup>+</sup>, berechnet 182.06)



Die Carbonsäure **13** (419 mg, 1.35 mmol, 1 eq), Boc-Guanidin (257 mg, 1.62 mmol, 1.2 eq), HCTU (671 mg, 1.62 mmol, 1.2 eq) und DMAP (346 mg, 2.83 mmol, 2.1 eq) wurden in DCM/DMF (5:1, 18 mL) gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das DCM wurde mit einem Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt, die zurückbleibende Lösung mit 25 mL Wasser versetzt und anschließend mit Diethylether (viermal 30 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde in Wasser aufgenommen und anschließend lyophilisiert. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $SiO_2$ , *n*-Hexan/Essigester = 4:1). Die, Produkt enthaltenden Fraktionen wurden vereinigt und das Lösemittel entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff **17** erhalten (348 mg, 0.769 mmol, 56 %).

**Smp.:** 110 °C

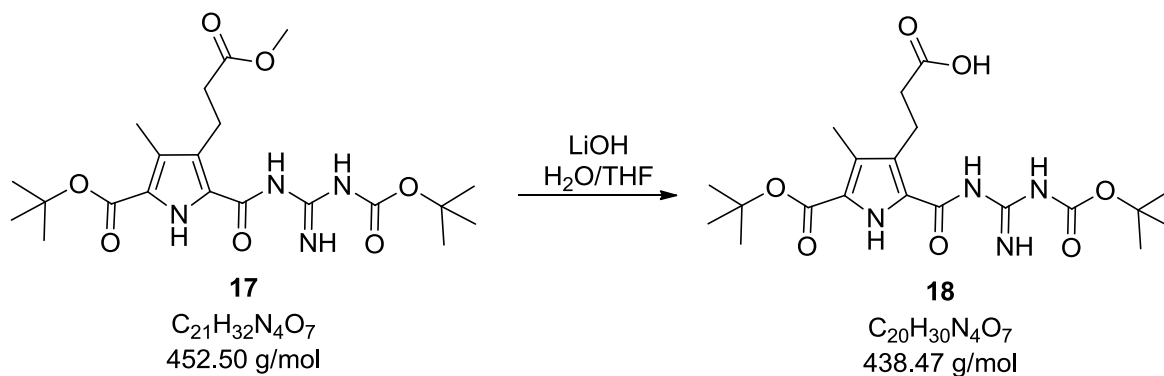
**R<sub>f</sub>:** 0.58 ( $SiO_2$ , *n*-Hexan/Essigester = 4:1)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>)  $\delta$  = 1.48 (s, 9 H, <sup>*t*</sup>Bu), 1.53 (s, 9 H, <sup>*t*</sup>Bu), 2.16 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.45 (m, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.96 (t, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.30 Hz, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.56 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.45 (bs, 1 H, NH), 9.43 (bs, 1 H, NH), 10.11 (bs, 1 H, NH), 10.56 (bs, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>)  $\delta$  = 9.67 (C, CH<sub>3</sub>), 19.7 (C, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 27.7 (3 C, CH<sub>3</sub>, <sup>*t*</sup>Bu), 27.9 (3 C, CH<sub>3</sub>, <sup>*t*</sup>Bu), 34.1 (C, Py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 51.3 (C, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 80.7 (C<sub>q</sub>, <sup>*t*</sup>Bu), 80.8 (C<sub>q</sub>, <sup>*t*</sup>Bu), 123.3, 124.9, 125.2, 159.0 (C<sub>q</sub>, Py), 159.8 (C<sub>q</sub>, Guanidin-CO), 160.1 (C<sub>q</sub>, Py-CO), 161.0 (C<sub>q</sub>, Py-CO), 172.9 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 1700 (s), 1631 (s), 1535 (s), 1454 (s), 1238 (m), 1145 (s), 975 (m), 840 (m), 755 (s), 586 (s)  $\text{cm}^{-1}$

**ESI-MS (MeOH):**  $m/z$  475.37 ( $[\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{NO}_7\text{Na}]^+$ , berechnet 475.22)



Zu einer Lösung von **17** (2.6 g, 5.70 mmol, 1 eq) in 50 mL THF wurde LiOH (275 mg, 11.4 mmol, 2 eq) in 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben und für 2 h bei 40 °C gerührt, die Kontrolle der Umsetzung erfolgte mittels DC. Anschließend wurde das THF im Vakuum entfernt und das Gemisch mit 5%iger HCl auf pH 7 gebracht. Nach dem Ausschütteln mit Essigsäureethylester wurde mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Nach dem Lyophilisieren konnte das reine Produkt **18** (2.3 g, 5.2 mmol) mit einer Ausbeute von 91 % erhalten werden.

**Smp.:** 208°C

**R<sub>f</sub>:** 0.17 ( $\text{SiO}_2$ , *n*-Hexan/Essigester = 4:1)

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 1.48 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.53 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ), 2.18 (s, 3 H, Py- $\text{CH}_3$ ), 2.37 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.43 Hz, Py- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.93 (t, 2 H,  $^3J$  = 8.23 Hz, Py- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 8.50 (s, 1 H, NH), 9.39 (s, 1 H, NH), 10.36 (bs, 1 H, NH), 11.29 (bs, 1 H, NH), 10.50 (s, 1 H, COOH)

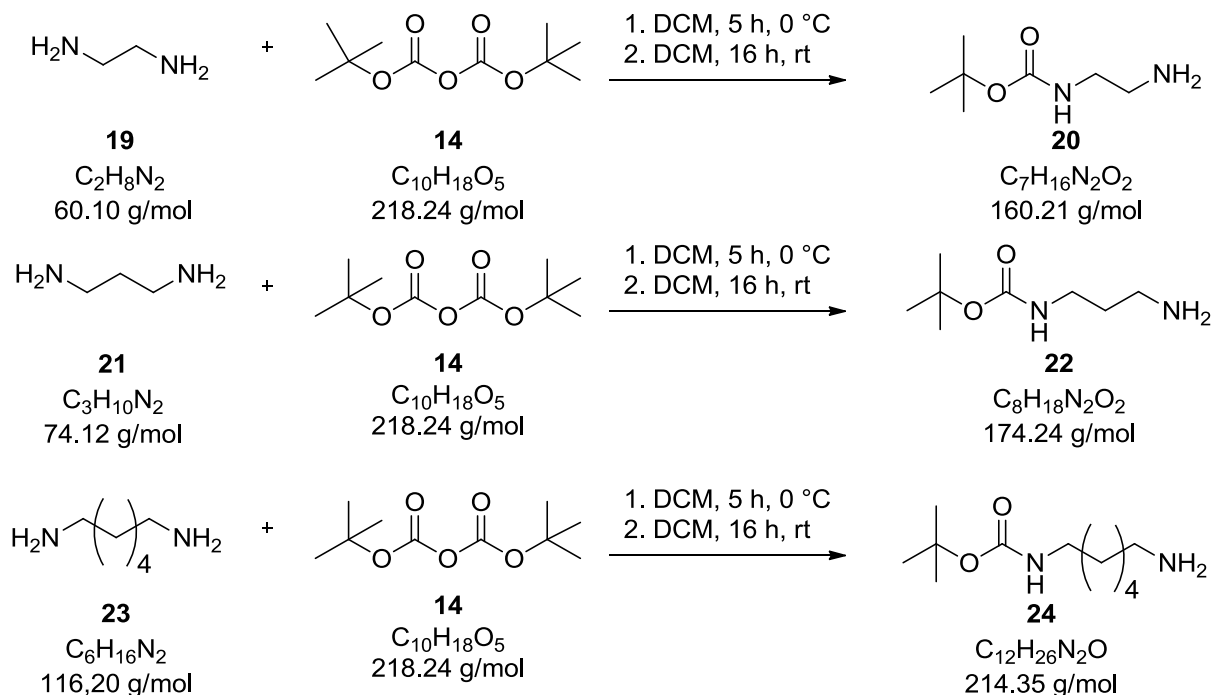
**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 9.78 (C,  $\text{CH}_3$ ), 19.8 (C, Py- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 27.7 (3 C,  $\text{CH}_3$ ,  $^t\text{Bu}$ ), 27.9 (3 C,  $\text{CH}_3$ ,  $^t\text{Bu}$ ), 34.5 (C, (Py- $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 80.7 ( $\text{C}_q$ ,  $^t\text{Bu}$ ), 80.8 ( $\text{C}_q$ ,  $^t\text{Bu}$ ), 123.3, 124.9, 125.2, 129.4 ( $\text{C}_q$ , Py), 157.9 ( $\text{C}_q$ , Guanidin-CO), 160.2 ( $\text{C}_q$ , Py-CO), 160.8 ( $\text{C}_q$ , Py-CO), 174.1 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3385 (w), 1686 (s), 1708 (m), 1245 (m), 1146 (s), 1074 (s), 1027 (s), 848 (s), 835 (s), 784 (s), 762 (s), 735 (s)  $\text{cm}^{-1}$

**ESI-MS (MeOH):**  $m/z$  437.29 ( $[\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_7]^-$ , berechnet 437.20), 439.18 ( $[\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_7]^+$ , berechnet 439.22), 461.21 ( $[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NaO}_7]^+$ , berechnet 461.20)

### 8.3 Darstellung der Linker 20, 22 und 24

Allgemeine Vorschrift zur *N*-Boc-Schätzung von Diaminoalkanen



Eine Lösung des Di-*tert*-butyldicarbonat **14** (1 eq) in 20 mL DCM wurde zum entsprechendem Diamin (5 eq) in 100 mL DCM bei 0 °C über 5 h zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das Gemisch wurde mit Wasser (dreimal 50 mL) gewaschen, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Dabei konnten die entsprechenden *N*-Boc-diaminoalkane als farblose Öle erhalten werden. Die Ausbeuten betrugen *N*-Boc-diaminoethan 98%, *N*-Boc-diaminopropan 55% und *N*-Boc-diaminohexan 99%.

---

**<sup>1</sup>H-NMR (*N*-Boc-diaminoethan):** (500 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>):  $\delta$  = 1.35 (s, 9 H, <sup>*t*</sup>Bu), 2.49 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.88 (q, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.71 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR (*N*-Boc-diaminoethan):** (125 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>):  $\delta$  = 28.25 (C, <sup>*t*</sup>Bu), 41.62 (C, CH<sub>2</sub>), 43.70 (C, CH<sub>2</sub>), 77.36 (C<sub>q</sub>, <sup>*t*</sup>Bu), 155.66 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>*t*</sup>Bu)

**FT-IR (*N*-Boc-diaminoethan):**  $\tilde{\nu}$  = 3355 (br), 2975 (m), 2931 (m), 2868 (m), 1688 (s), 1520 (m), 1454 (w), 1391 (w), 1364 (m), 1273 (m), 1249 (m), 1166 (m), 1042 (w), 871 (w), 780 (w) cm<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (*N*-Boc-diaminopropan):** (500 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>):  $\delta$  = 1.37 (s, 9 H, <sup>*t*</sup>Bu), 1.42 (qi, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>) 2.50 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.95 (q, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.77 (t, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR (*N*-Boc-diaminopropan):** (125 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>):  $\delta$  = 28.24 (C, <sup>*t*</sup>Bu), 33.42 (C, CH<sub>2</sub>), 37.63 (C, CH<sub>2</sub>), 39.10 (C, CH<sub>2</sub>), 77.25 (C<sub>q</sub>, <sup>*t*</sup>Bu), 155.61 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>*t*</sup>Bu)

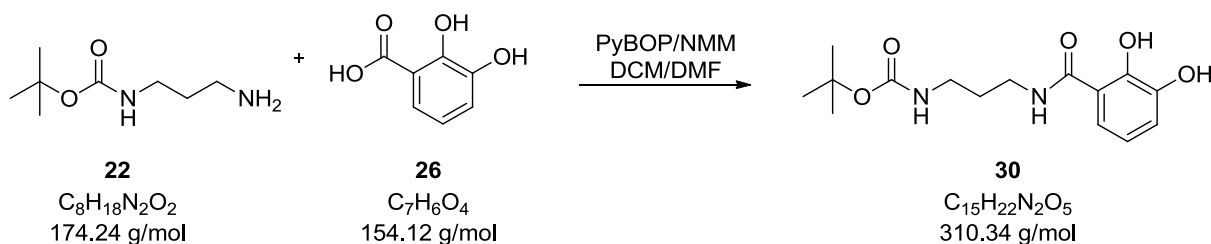
**FT-IR (*N*-Boc-diaminopropan):**  $\tilde{\nu}$  = 3366 (m), 3295 (m), 3186 (m), 2976 (m), 2928 (m), 2847 (m), 1695 (s), 1603 (w), 1556 (m), 1449 (w), 1391 (w), 1364 (m), 1288 (m), 1251 (m), 1163 (m), 1066 (w), 999 (w), 941 (w), 879 (w), 778 (w), 704 (w) cm<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (*N*-Boc-diaminohexan):** (600 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>):  $\delta$  = 1.16 – 1.27 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.27 – 1.35 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 9 H, <sup>*t*</sup>Bu), 2.45 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.28 (q, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.76 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR (*N*-Boc-diaminohexan):** (150 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>):  $\delta$  = 26.11 (C, CH<sub>2</sub>), 26.22 (C, CH<sub>2</sub>), 28.24 (C, <sup>*t*</sup>Bu), 29.51 (C, CH<sub>2</sub>), 33.36 (C, CH<sub>2</sub>), 41.59 (C, CH<sub>2</sub>), 77.22 (C<sub>q</sub>, <sup>*t*</sup>Bu), 155.54 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>*t*</sup>Bu)

**FT-IR (*N*-Boc-diaminohexan):**  $\tilde{\nu}$  = 3361 (m), 2928 (s), 2856 (m), 1682 (s), 1522 (s), 1390 (w), 1364 (w), 1250 (w), 1168 (w), 1049 (w), 869 (w), 799 (w) cm<sup>-1</sup>

#### 8.4 Darstellung der verzweigten Metallo-supramolekularen Polymeren auf Basis von Catechol-Derivaten



Catechol **26** (141 mg, 0.91 mmol, 1.1 eq) und PyBOP (522 mg, 1.0 mmol, 1.2 eq) wurden in 10 mL DMF<sub>abs</sub>/DCM<sub>abs</sub> (1:1) und 0.7 mL NMM unter Argon Atmosphäre vorgelegt. Nach 10 Minuten wurde das Amin **22** (146 mg, 0.1 ml, 0.84 mmol, 1 eq) unter Argon Atmosphäre bei Raumtemperatur zugegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wurde DCM am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 50 mL Wasser aufgenommen und mit Diethylether (4 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Es konnte ein weißer Feststoff (96 mg, 0.31 mmol, 37 %) isoliert werden.

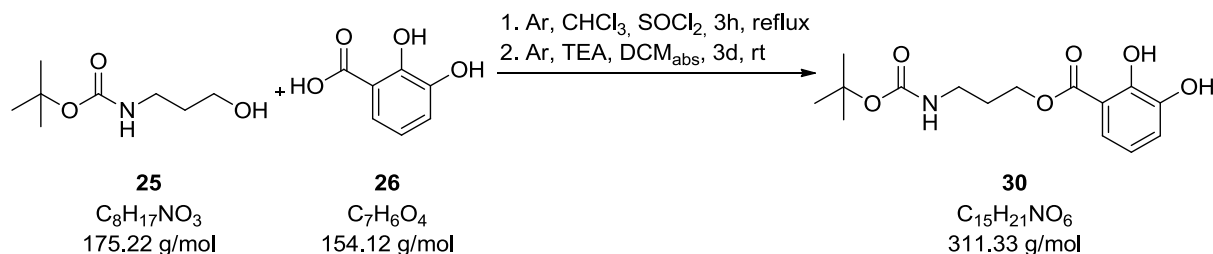
**Smp.:** 133 °C

**R<sub>f</sub>:** 0.36 (SiO<sub>2</sub>, EE/CHCl<sub>3</sub> = 1/2)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>):  $\delta$  = 1.36 (s, 9 H, <sup>*t*</sup>Bu), 1.64 (qui, <sup>2</sup>J = 13.65 Hz, <sup>3</sup>J = 6.94 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.96 (q, <sup>3</sup>J = 6.66 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.27 (q, <sup>3</sup>J = 6.89 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.67 (t, <sup>3</sup>J = 7.99 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 6.82 (t, <sup>3</sup>J = 5.24 Hz, 1 H, NH), 6.89 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.25 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.15 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.74 (s, 1 H, NH), 9.12 (bs, 1 H, OH), 12.79 (bs, 1 H, OH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, DMSO-*d*<sup>6</sup>):  $\delta$  = 28.28 (3 C, CH<sub>3</sub>), 29.35 (C, CH<sub>2</sub>), 36.75 (C, CH<sub>2</sub>), 37.70 (C, CH<sub>2</sub>), 77.56 (C<sub>q</sub>, <sup>*t*</sup>Bu), 114.92 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 117.04 (C, C<sub>aro-H</sub>), 117.87 (C, C<sub>aro-H</sub>), 118.74 (C, C<sub>aro-H</sub>), 146.24 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 149.73 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 155.64 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>*t*</sup>Bu), 169.75 (C<sub>q</sub>, CONH-R)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3409 (s), 3334 (s), 3019 (w), 2974 (w), 2944 (w), 2921 (w), 1658 (s), 1637 (s), 1600 (m), 1531 (s), 1453 (s), 1321 (m), 1240 (s), 1159 (s), 1138 (s), 1008 (s), 932 (m), 838 (m), 781 (m), 735 (m)  $\text{cm}^{-1}$



Das Catechol-Derivat **26** (50 mg, 0.32 mmol, 1 eq) wurde in 5 mL Chloroform suspendiert, entgast, mit Thionylchlorid (535 mg, 6.4 mmol, 20 eq) versetzt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel sowie das restliche Thionylchlorid entfernt und folgend der erhaltene Rückstand in 5 ml  $\text{DCM}_{\text{abs}}$  gelöst. Danach wurden TEA (0.1 mL, 3 eq) und Verbindung **25** (171 mg, 0.98 mmol, 3 eq) in  $\text{DCM}_{\text{abs}}$  gelöst und bei 0 °C zugegeben. Das Gemisch wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung aufgenommen. Die organische Phase wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Es konnte ein weißer Feststoff (16 mg, 0.05 mmol, 15 %) isoliert werden.

**Smp.:** 109 °C

**R<sub>f</sub>:** 0.6 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{EE}/\text{CHCl}_3 = 1/2$ )

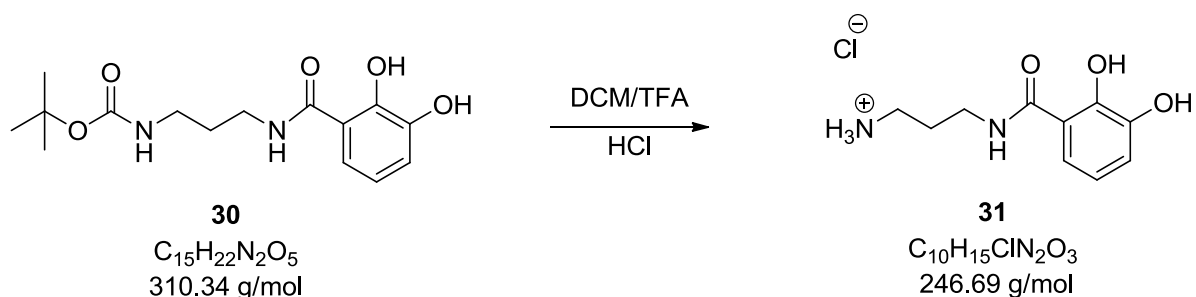
**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 1.38 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.83 (qui,  $^2\text{J} = 12.5$  Hz,  $^3\text{J} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.07 (q,  $^2\text{J} = 12.5$  Hz,  $^3\text{J} = 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.29 (t,  $^3\text{J} = 6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.75 (t,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 6.90 (t,  $^3\text{J} = 5.00$  Hz, 1 H, NH), 7.03 (dd,  $^3\text{J} = 6.3$  Hz,  $^4\text{J} = 1.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.26 (dd,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $^4\text{J} = 1.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 9.42 (bs, 1 H, OH), 10.47 (bs, 1 H, OH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 28.25 (3 C,  $\text{CH}_3$ ), 28.50 (C,  $\text{CH}_2$ ), 36.78 (C,  $\text{CH}_2$ ), 63.70 (C,  $\text{CH}_2$ ), 77.52 ( $\text{C}_q$ ,  $^t\text{Bu}$ ), 113.10 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{aro}}$ ), 118.90 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 119.66 (C,



$C_{\text{aro-H}}$ , 120.75 ( $C$ ,  $C_{\text{aro-H}}$ ), 146.08 ( $C_q$ ,  $C_{\text{aro-OH}}$ ), 149.56 ( $C_q$ ,  $C_{\text{aro-OH}}$ ), 155.66 ( $C_q$ ,  $\text{CO}_2^t\text{Bu}$ ), 169.55 ( $C_q$ ,  $\text{CONH-R}$ )

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3402 (m), 3182 (w), 2999 (w), 2974 (w), 2926 (w), 1670 (s), 1591 (w), 1520 (m), 1452 (w), 1391 (w), 1364 (w), 1248 (s), 1160 (m), 1020 (w), 735 (w)  $\text{cm}^{-1}$



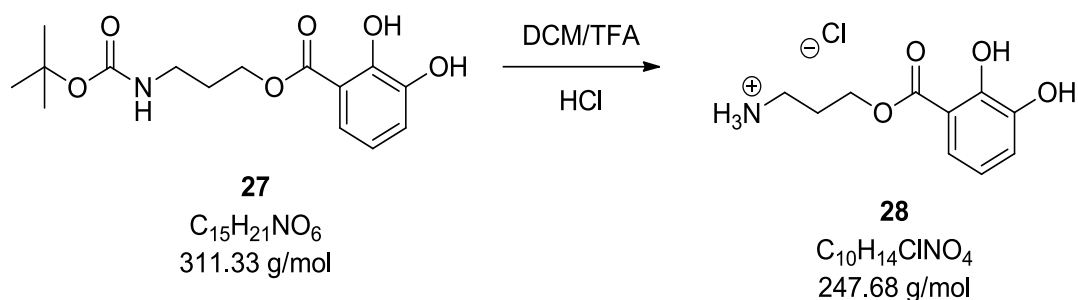
Die Verbindung **30** (100 mg, 0.32 mmol) wurde in 5 mL DCM gelöst unter Argon Atmosphäre vorgelegt und 3 mL TFA mit der Pipette langsam zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und im Folgenden TFA sowie DCM am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde in 1 M HCl aufgenommen und anschließend lyophilisiert. Es konnte ein weißer Feststoff (77 mg, 0.31 mmol, 97 %) isoliert werden.

**Smp.:** 230 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 1.81 (qui,  $^2J$  = 14.4 Hz,  $^3J$  = 7.5 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.82 (t,  $^3J$  = 6.3 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.25 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.67 (t,  $^3J$  = 6 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 6.91 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.24 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.88 (bs, 3 H,  $\text{NH}_3^+$ ), 8.95 (t,  $^3J$  = 5.1 Hz, 1 H, NH)

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 27.15 ( $C$ ,  $\text{CH}_2$ ), 36.06 ( $C$ ,  $\text{CH}_2$ ), 37.86 ( $C$ ,  $\text{CH}_2$ ), 114.99 ( $C_q$ ,  $C_{\text{aro}}$ ), 117.28 ( $C$ ,  $C_{\text{aro-H}}$ ), 117.88 ( $C$ ,  $C_{\text{aro-H}}$ ), 118.77 ( $C$ ,  $C_{\text{aro-H}}$ ), 146.29 ( $C_q$ ,  $C_{\text{aro-OH}}$ ), 149.66 ( $C_q$ ,  $C_{\text{aro-OH}}$ ), 169.95 ( $C_q$ ,  $\text{CONH-R}$ )

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3337 (s), 3237 (m), 3133 (w), 3033 (w), 2942 (w), 1648 (s), 1614 (s), 1594 (s), 1544 (s), 1513 (w), 1495 (m), 1470 (m), 1365 (s), 1332 (s), 1246 (s), 879 (m), 836 (w), 738 (s)  $\text{cm}^{-1}$



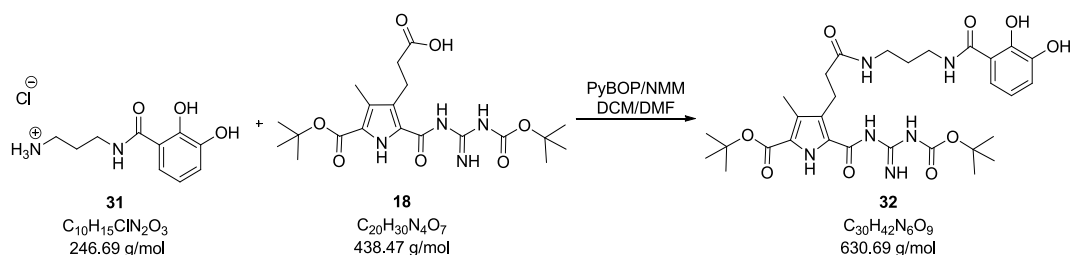
Die Verbindung **27** (100 mg, 0.32 mmol) wurde in 5 mL DCM gelöst unter Argon Atmosphäre vorgelegt und 3 mL TFA mit der Pipette langsam zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und darauffolgend TFA sowie DCM am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde in 1 M HCl aufgenommen und anschließend lyophilisiert. Es konnte ein weißer Feststoff (76 mg, 0.30 mmol, 99 %) isoliert werden.

**Smp.:** 208 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2.02 (qui,  $^2J$  = 13.5 Hz,  $^3J$  = 6.6 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.96 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.37 (t,  $^3J$  = 6 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.76 (t,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.05 (dd,  $^3J$  = 6.3 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.27 (dd,  $^3J$  = 6.6 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.90 (bs, 3 H, NH), 9.5 (bs, 1 H, OH), 10.30 (bs, 1 H, OH)

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 26.22 (C,  $\text{CH}_2$ ), 36.35 (C,  $\text{CH}_2$ ), 62.42 (C,  $\text{CH}_2$ ), 113.30 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{aro}}$ ), 118.93 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 119.75 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 120.71 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 146.15 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{aro-OH}}$ ), 149.40 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{C}_{\text{aro-OH}}$ ), 169.26 ( $\text{C}_q$ , CONH-R)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3138 (w), 3010 (w), 1671 (s), 1614 (m), 1593 (m), 1489 (s), 1476 (s), 1323 (m), 1225 (s), 1156 (s), 1074 (m), 742 (m), 703 (w), 670 (w)  $\text{cm}^{-1}$



Die Carbonsäure **18** (127 mg, 0.29 mmol, 1.1 eq), Catechol **31** (65 mg, 0.263 mmol, 1 eq) und PyBOP (164 mg, 0.31 mmol, 1.3 eq) wurden in 6 mL DMF<sub>abs</sub> unter Argon Atmosphäre gelöst. Daraufhin wurden 6 mL DCM<sub>abs</sub> und 1.2 mL NMM schnell unter Argon Atmosphäre zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde DCM bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 40 ml Wasser aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Diethylether extrahiert (dreimal 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte mittels MPLC. Nach der Reinigung konnte ein weißer Feststoff (123 mg, 0.195 mmol, 74 %) isoliert werden.

**Smp.:** 121 °C

**R<sub>f</sub>:** 0.75 (SiO<sub>2</sub>, EE)

**MPLC:** (RP-18, Fluss 15 mL/min, Zeit 3 h, Gradient Methanol/Wasser 50/50 → 100/0)

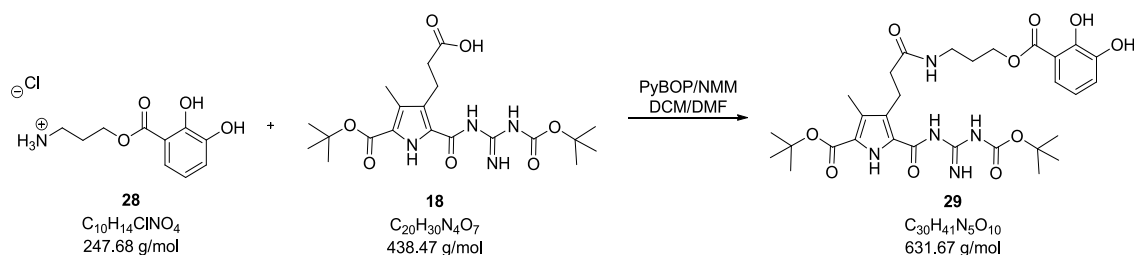
**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.46 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 1.51 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 1.63 (qui, <sup>2</sup>J = 14 Hz, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.27 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.95 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>), 3.08 (q, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.23 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.67 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 8.00 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.83 (t, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 1 H, NH), 8.49 (bs, 1 H, NH), 8.77 (s, 1 H, NH), 9.13 (bs, 1 H, OH), 9.41 (s, 1 H, NH), 10.22 (bs, 1 H, NH), 10.66 (bs, 1 H, NH), 12.81 (bs, 1 H, OH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 9.92 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 20.63 (C, CH<sub>2</sub>), 27.76 (3 C, <sup>t</sup>Bu), 28.02 (3 C, <sup>t</sup>Bu), 36.29 (C, CH<sub>2</sub>), 36.47 (C, CH<sub>2</sub>), 36.65 (C, CH<sub>2</sub>), 80.68 (2 C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 114.91 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 117.01 (C, C<sub>aro</sub>-H), 117.79 (C, C<sub>aro</sub>-H), 118.67 (C, C<sub>aro</sub>-H), 125.36 (C<sub>q</sub>, Py), 146.28 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>-OH), 149.86 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>-OH), 157.90 (C<sub>q</sub>, CONH-R),

160.25 (2 C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 169.70 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 172.20 (C<sub>q</sub>, CONH-R) [einige der C<sub>q</sub> des Pyrrols sind nicht sichtbar]

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3377 (w), 2978 (w), 2929 (w), 1729 (w), 1628 (s), 1533 (s), 1456 (s), 1392 (w), 1294 (m), 1237 (m), 1143 (s), 837 (w) cm<sup>-1</sup>

**ESI-MS (MeOH):** m/z = 653.28 ([C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub>Na]<sup>+</sup>, berechnet 653.29)



Catechol **28** (75 mg, 0.30 mmol, 1 eq), die Carbonsäure **18** (146 mg, 0.33 mmol, 1.1 eq) und PyBOP (160 mg, 0.30 mmol, 1.2 eq) wurden in 6 mL DMF<sub>abs</sub> unter Argon Atmosphäre gelöst. Darauffolgend wurden 6 mL DCM<sub>abs</sub> und 1 mL NMM mit dem Gemisch 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des DCM, wurde die erhaltene Lösung in 25 mL Wasser aufgenommen, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde mit Diethylether extrahiert (dreimal 20 mL) und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels MPLC, dabei konnte ein weißer Feststoff (151 mg, 0.24 mmol, 80 %) isoliert werden.

**Smp.:** 98 °C

**R<sub>f</sub>:** 0.83 (SiO<sub>2</sub>, EE)

**MPLC:** (RP-18, Fluss 15 mL/min, Zeit 3 h, Gradient Methanol/Wasser 50/50 → 100/0)

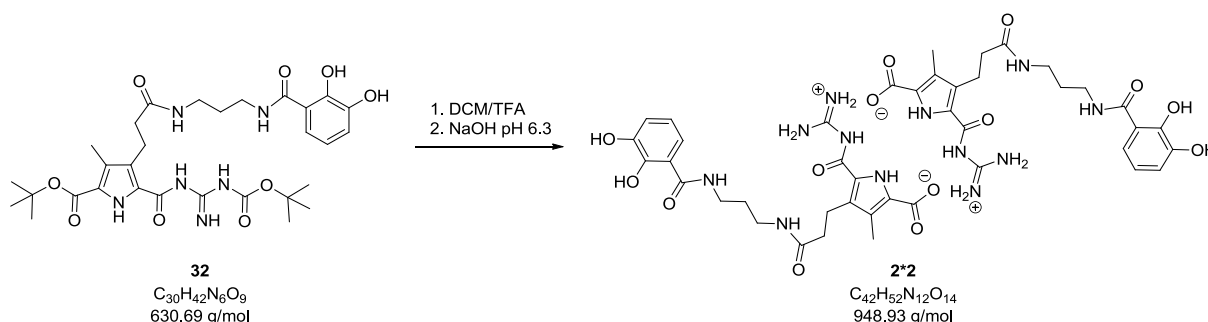
**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.47 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 1.52 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 1.82 (qui, <sup>2</sup>J = 13.0 Hz, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.15 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.26 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.94 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>), 3.17 (q, <sup>2</sup>J = 12.5 Hz, <sup>3</sup>J = 9.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.25 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.74 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.02 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0

Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.25 (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.88 (t,  $^3J = 5.0$  Hz, 1 H, NH), 8.49 (bs, 1 H, OH), 9.40 (bs, 1 H, OH), 9.40 (s, 1 H, NH), 10.24 (bs, 2 H, NH), 10.61 (bs, 2 H, NH)

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 9.89$  (C, Py-CH<sub>3</sub>), 20.64 (C, CH<sub>2</sub>), 27.76 (3 C, <sup>t</sup>Bu), 28.03 (3 C, <sup>t</sup>Bu), 28.20 (C, CH<sub>2</sub>), 35.30 (C, CH<sub>2</sub>), 36.45 (C, CH<sub>2</sub>), 63.20 (C, CH<sub>2</sub>), 80.66 (2 C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 113.10 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 118.85 (C, C<sub>aro-H</sub>), 119.60 (C, C<sub>aro-H</sub>), 120.70 (C, C<sub>aro-H</sub>), 125.35 (C<sub>q</sub>, Py), 146.13 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 149.62 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 160.24 (2 C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 169.50 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 172.14 (C<sub>q</sub>, CONH-R) [einige der C<sub>q</sub> des Pyrrols sind nicht sichtbar]

**FT-IR:**  $\tilde{\nu} = 3377$  (w), 2978 (w), 2929 (w), 1729 (w), 1628 (s), 1533 (s), 1456 (s), 1392 (w), 1294 (m), 1237 (m), 1143 (s), 837 (w) cm<sup>-1</sup>

**ESI-MS (MeOH):**  $m/z = 655.27$  ([C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>Na]<sup>+</sup>, berechnet 655.28)



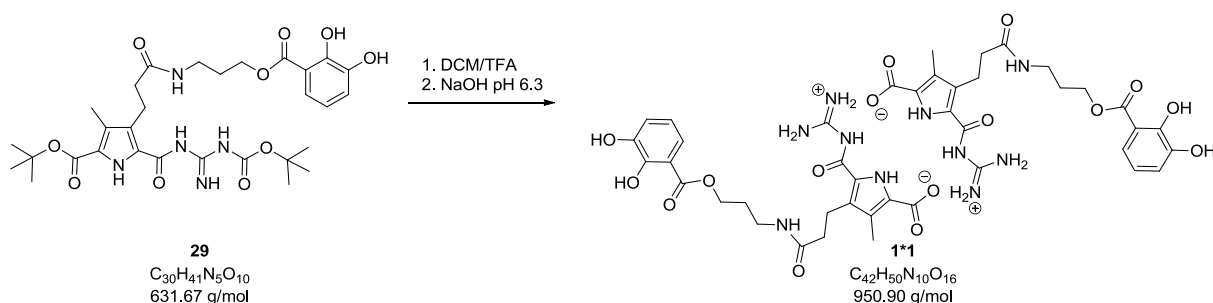
Die Verbindung **32** (51 mg, 0.081 mmol, 1 eq) wurde in 5 mL DCM<sub>abs</sub> unter Argon Atmosphäre vorgelegt und mit 3 mL TFA versetzt. Folgend wurde die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurden TFA sowie DCM am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in 3.5 mL Wasser und 1 mL MeOH aufgenommen und mit NaOH auf pH = 6.3 eingestellt. Die Lösung wurde filtriert und das ausgefallene weiße Produkt (38 mg, 0.079 mmol, 98 %) im Exsikkator unter Vakuum getrocknet.

**Smp.:** 278.7 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 1.63 (qui, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz, <sup>3</sup>J = 6.75 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.25 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.96 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>), 3.08 (q, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.25 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.67 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.75 (t, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 1 H, NH), 7.93 (bs, 1 H, NH), 8.75 (t, <sup>3</sup>J = 5.50 Hz, 1 H, NH), 9.10 (s, 1 H, OH), 9.41 (s, 1 H, NH), 10.13 (bs, 1 H, NH), 10.64 (bs, 1 H, NH), 12.78 (s, 1 H, OH), 14.63 (s, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 9.22 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 21.03 (C, CH<sub>2</sub>), 29.03 (C, CH<sub>2</sub>), 35.73 (C, CH<sub>2</sub>), 36.25 (C, CH<sub>2</sub>), 36.67 (C, CH<sub>2</sub>), 114.87 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 116.96 (C, C<sub>aro-H</sub>), 117.88 (C, C<sub>aro-H</sub>), 118.75 (C, C<sub>aro-H</sub>), 118.61, 122.90, 129.24, 134.20 (C<sub>q</sub>, Py), 146.20 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 149.67 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 156.50 (C<sub>q</sub>, -C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH), 161.02 (C<sub>q</sub>, COO), 166.51 (C<sub>q</sub>, COO), 169.70 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 171.81 (C<sub>q</sub>, CONH-R)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3378 (w), 3224 (w), 2940 (w), 2740 (w), 1660 (s), 1634 (s), 1547 (s), 1451 (s), 1333 (s), 1275 (s), 1233 (m), 1093 (s), 818 (w) cm<sup>-1</sup>



Die Substanz **29** (52 mg, 0.082 mmol, 1 eq) wurde unter Argon Atmosphäre in 5 mL DCM<sub>abs</sub> vorgelegt und mit 3 mL TFA versetzt. Danach wurde das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend konnten TFA sowie DCM am Rotationsverdampfer entfernt werden. Der erhaltene Rückstand wurde in 2 mL Methanol und 8 mL Wasser gelöst und mit NaOH auf pH = 6.3 eingestellt. Die Lösung wurde filtriert und das ausgefallene weiße Produkt (38 mg, 0.08 mmol, 98 %) im Exsikkator unter Vakuum getrocknet.

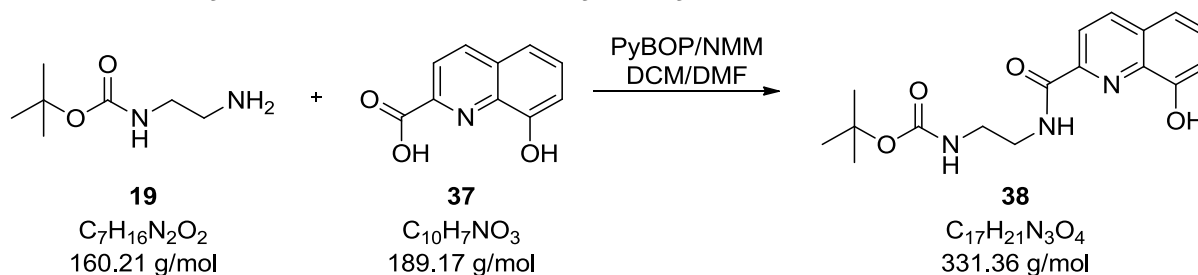
**Smp.:** 129 zer. °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 1.81 (qui, <sup>2</sup>J = 12.8 Hz, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.22 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.24 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.95 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>), 3.17 (q, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.26 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.73 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.01 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.24 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.79 (t, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 1 H, NH), 7.91 (bs, 2 H, NH), 9.38 (s, 1 H, OH), 10.12 (bs, 1 H, NH), 10.46 (s, 1 H, OH), 12.64 (s, 1 H, NH), 14.63 (s, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 9.20 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 21.04 (C, CH<sub>2</sub>), 28.21 (C, CH<sub>2</sub>), 35.21 (C, CH<sub>2</sub>), 35.73 (C, CH<sub>2</sub>), 63.01 (C, CH<sub>2</sub>), 113.09 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 118.89 (C, C<sub>aro-H</sub>), 119.57 (C, C<sub>aro-H</sub>), 120.69 (C, C<sub>aro-H</sub>), 118.61, 122.90, 129.27, 134.15 (C<sub>q</sub>, Py), 146.05 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 149.56 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 156.52 (C<sub>q</sub>, C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH), 161.06 (C<sub>q</sub>, COO), 166.30 (C<sub>q</sub>, COO), 169.46 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 171.75 (C<sub>q</sub>, CONH-R)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3380 (m), 3288 (m), 2977 (m), 1728 (w), 1668 (m), 1628 (s), 1531 (s), 1464 (m), 1368 (w), 1299 (s), 1235 (s), 1143 (s), 976 (w), 842 (w), 751 (w) cm<sup>-1</sup>

## 8.5 Darstellung der verzweigten Metallo-supramolekularen Polymere auf Basis von Hydroxychinolinen



Das Chinolin **37** (100 mg, 0.53 mmol, 1 eq) und PyBOP (331 mg, 0.64 mmol, 1.2 eq) wurden in 5 mL DMF<sub>abs</sub> unter Argon Atmosphäre gelöst. Anschließend wurden 5 mL DCM<sub>abs</sub>, 0.7 mL NMM und das Amin **19** (94 mg, 0.1 mL, 0.58 mmol, 1.1 eq) zugegeben und über Nacht gerührt. Daraufhin wurde das DCM am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 20 mL Wasser aufgenommen und mit Diethylether (viermal 20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte ein weißer Feststoff (175 mg, 0.52 mmol, 98 %) isoliert werden.

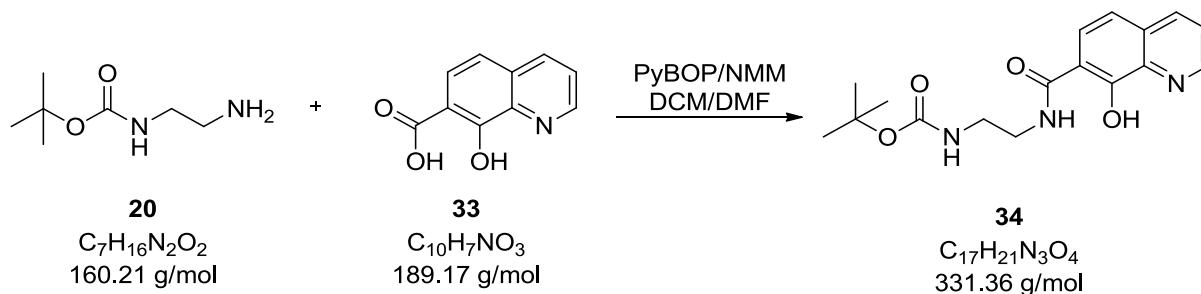
**Smp.:** 143 °C

**R<sub>f</sub>:** 0.59 (SiO<sub>2</sub>, Ethylacetat/Cyclohexan = 4:1)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 1.37 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 3.17 (q, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.40 (q, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.98 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1 H, NH), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.45-7.57 (m, 2 H, H<sub>aro</sub>), 8.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.49 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 9.68 (t, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 1 H, NH), 10.07 (bs, 1H, OH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 28.23 (3 C, <sup>t</sup>Bu), 39.06 (3 C, CH<sub>2</sub>) 39.64 (C, CH<sub>2</sub>), 77.72 (C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 111.45 (C, C<sub>aro-H</sub>), 112.45 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 117.51 (C, C<sub>aro-H</sub>), 118.77 (C, C<sub>aro-H</sub>), 129.35 (C, C<sub>aro-H</sub>), 136.34 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 137.68 (C, C<sub>aro-H</sub>), 147.52 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 153.50 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 162.37 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 163.85 (C<sub>q</sub>, CO)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3374 (m), 3332 (s), 3048 (w), 2979 (w), 2932 (w), 1716 (s), 1672 (s), 1571 (w), 1530 (s), 1502 (s), 1463 (m), 1366 (m), 1237 (s), 1162 (m), 1145 (m), 987 (w), 854 (w) cm<sup>-1</sup>



Die Carbonsäure **33** (50 mg, 0.26 mmol, 1 eq) und PyBOP (121 mg, 0.31 mmol, 1.2 eq) wurden in 4 mL DMF<sub>abs</sub> unter Argon Atmosphäre gelöst und anschließend 4 mL DCM<sub>abs</sub> sowie 0.7 mL NMM unter Argon Atmosphäre zugegeben. Nach 10 Minuten wurde das Amin **20** (0.5 mL, 0.26 mmol, 1.1 eq) zugegeben und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden DMF, NMM und DCM unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels MPLC (RP18) gereinigt. Dabei konnte ein weißer Feststoff (75 mg, 0.20 mmol, 85 %) erhalten werden.

**Smp.:** 160.3 °C

**MPLC:** (RP-18, Fluss 15 mL/min, Zeit 2 h, Gradient Methanol/Wasser 0:100 → 100/0)

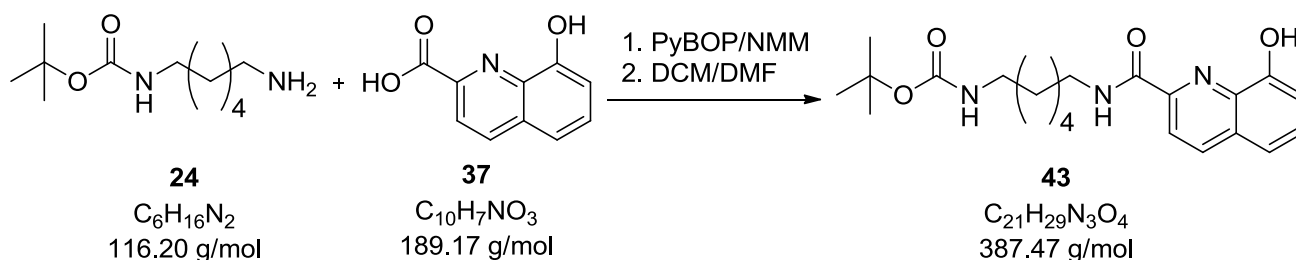


**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 1.37 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 3.16 (q, <sup>2</sup>J = 12.1 Hz, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.41 (q, <sup>2</sup>J = 12.2 Hz, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.98 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 1 H, NH), 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.69 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 4.1 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.96 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.34 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 1 H, NH), 8.92 (dd, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 28.18 (C, <sup>t</sup>Bu), 39.44 (C, CH<sub>2</sub>), 39.51 (C, CH<sub>2</sub>), 77.68 (C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 112.34 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 116.79 (C, C<sub>aro-H</sub>), 123.46 (C, C<sub>aro-H</sub>), 124.80 (C, C<sub>aro-H</sub>), 130.62 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 135.94 (C, C<sub>aro-H</sub>), 139.28 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 149.12 (C, C<sub>aro-H</sub>), 155.76 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 157.13 (C<sub>q</sub>, CO<sup>t</sup>Bu) 168.59 (C<sub>q</sub>, CO)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3363 (w), 2978 (w), 2934 (w), 1683 (s), 1640 (s), 1530 (s), 1275 (s), 1162 (s), 834 (w), 679 (s)

**ESI-MS (MeOH):** m/z = 332.20 ([C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>H]<sup>+</sup>, berechnet 332.16)



Die 600 mg (3.2 mmol, 1 eq) 8-Hydroxyquinolin-2-carbonsäure **37**, 3.9 g PyPOB (7.5 mmol, 2 eq) und 1 mL NMM wurden in 20 mL einer Mischung aus DCM/DMF (1:1) gelöst. Nach 10 min. wurden 800 mg (3.7 mmol, 1.2 eq) *N*-Boc-diaminohexan **24** unter Schutzgas zugegeben und für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das DCM entfernt bzw. 50 mL Wasser zugegeben, drei Mal mit 25 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt mittels MPLC (RP-18) gereinigt. Dabei konnten 568 mg des gelblichen Produktes erhalten werden (Ausbeute 46 %).

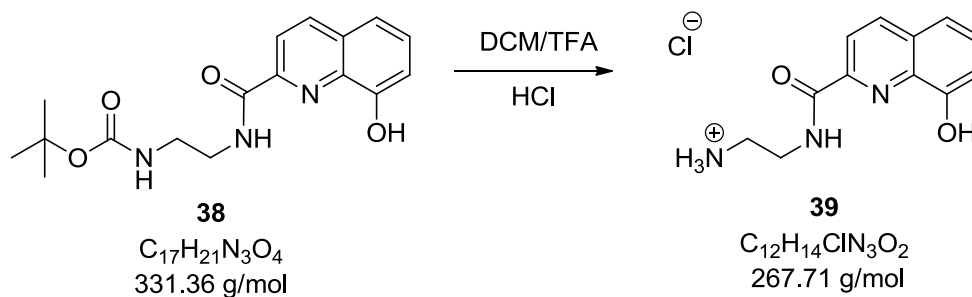
**Smp.:** 68.5 °C

**MPLC:** (RP-18, Fluss 15 mL/min, Zeit 2 h, Gradient Methanol/Wasser 00:100 → 100/0)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (600 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 1.25 – 1.34 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 1.38 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (qi, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.90 (q, <sup>3</sup>J = 6.7, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.37 (q, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.76 (t, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 1 H, NH), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, CH<sub>aro</sub>), 7.46 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, CH<sub>aro</sub>), 7.55 (t, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1 H, CH<sub>aro</sub>), 8.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, CH<sub>aro</sub>), 8.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, CH<sub>aro</sub>), 9.60 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 1 H, NH), 10.10 (s, 1 H, OH<sub>aro</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (150 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 26.07 (C, CH<sub>2</sub>), 26.31 (C, CH<sub>2</sub>), 28.24 (C, <sup>t</sup>Bu), 29.42 (C, CH<sub>2</sub>), 29.45 (C, CH<sub>2</sub>), 38.80 (C, CH<sub>2</sub>), 39.77 (C, CH<sub>2</sub>), 77.26 (C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 111.48 (C, C<sub>aro-H</sub>), 117.49 (C, C<sub>aro-H</sub>), 118.49 (C, C<sub>aro-H</sub>), 129.27 (C, C<sub>aro-H</sub>), 129.39 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 136.37 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 137.65 (C, C<sub>aro-H</sub>), 147.59 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 153.56 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 155.56 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 163.55 (C<sub>q</sub>, CONH-R)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3307 (br), 2874 (w), 2931 (m), 2859 (w), 1657 (s), 1538 (s), 1503 (s), 1464 (s) 1364 (m), 1233 (m), 1161 (s), 853 (w), 754 (w), 723 (w), 642 (w) cm<sup>-1</sup>



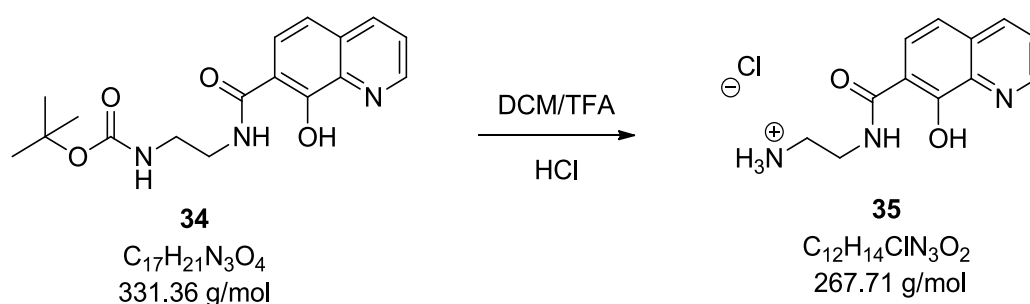
Das Chinolin **38** (100 mg, 0.30 mmol) wurde in 5 mL DCM<sub>abs</sub> unter Argon Atmosphäre vorgelegt, mit 3 mL TFA versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Daraufgehend wurden TFA sowie DCM am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in 1 M HCl aufgenommen und anschließend lyophilisiert. Es konnte ein gelber Feststoff (80 mg, 0.29 mmol, 99 %) isoliert werden.

**Smp.:** 215 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 3.06 (q, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.62 (q, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.18 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.47-7.60 (m, 2 H, H<sub>aro</sub>), 7.84 (bs, 3 H, NH<sub>3</sub>), 8.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.51 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 9.76 (t, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, 1 H, NH), 10.02 (s, 1 H, OH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 36.72 (C, CH<sub>2</sub>), 38.96 (C, CH<sub>2</sub>), 111.60 (C, C<sub>aro-H</sub>), 112.47 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 117.63 (C, C<sub>aro-H</sub>), 118.80 (C, C<sub>aro-H</sub>), 129.55 (C, C<sub>aro-H</sub>), 136.32 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 137.81 (C, C<sub>aro-H</sub>), 147.10 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 153.50 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 164.69 (C<sub>q</sub>, CO)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3393 (w), 3235 (s), 3052 (w), 2974 (w), 2845 (w), 1680 (s), 1619 (m), 1591 (m), 1530 (s), 1363 (m), 1330 (m), 1290 (m), 1257 (m), 1226 (w), 1165 (w), 1088 (m), 1068 (w), 916 (w), 864 (s), 803 (w), 771 (w), 746 (m) cm<sup>-1</sup>



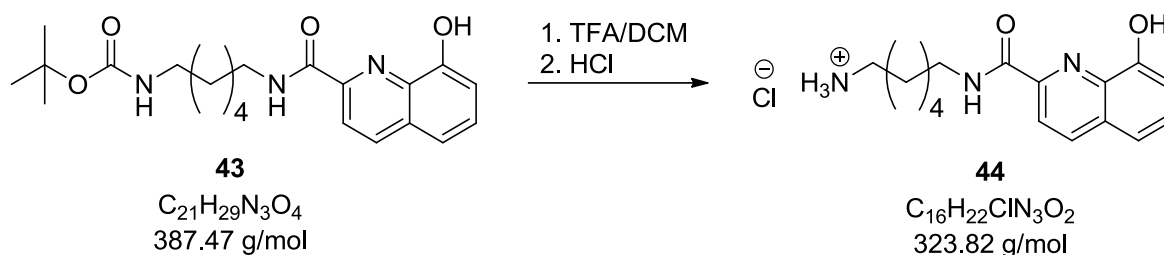
Das 8-Hydroxychinolin **34** (64 mg, 0.19 mmol) wurde in 5 mL DCM<sub>abs</sub> unter Argon Atmosphäre gelöst, mit 2.5 mL TFA versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde TFA sowie DCM unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 1 M HCl aufgenommen und lyophilisiert. Es konnte ein gelblicher Feststoff (56 mg, 0.18 mmol, 99 %) isoliert werden.

**Smp.:** 226.7 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 3.08 (qui, <sup>2</sup>J = 14.74 Hz, <sup>3</sup>J = 7.37 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.66 (q, <sup>2</sup>J = 12.12 Hz, <sup>3</sup>J = 6.06 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.59 (d, <sup>3</sup>J = 8.82 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.87 (dd, <sup>3</sup>J = 8.21 Hz, <sup>4</sup>J = 4.10 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.19 (bs, 3 H, NH<sub>3</sub>), 8.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.68 (dd, <sup>3</sup>J = 6.81 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 9.04 (dd, <sup>3</sup>J = 4.38 Hz, <sup>4</sup>J = 2.69 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 9.49 (t, <sup>3</sup>J = 5.73 Hz, 1 H, NH)

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 37.12 (C, CH<sub>2</sub>), 38.28 (C, CH<sub>2</sub>), 113.16 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 117.7 (C, C<sub>aro-H</sub>), 123.97 (C, C<sub>aro-H</sub>), 125.98 (C, C<sub>aro-H</sub>), 130.94 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 135.47 (C, C<sub>aro-H</sub>), 139.84 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-H</sub>), 147.83 (C, C<sub>aro-H</sub>), 155.54 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 169.08 (C<sub>q</sub>, CONH-R)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3379 (m), 3283 (m), 3052 (w), 2976 (m), 2845 (w), 1680 (s), 1619 (m), 1591 (m), 1530 (s), 1363 (m), 1330 (m), 1290 (m), 1257 (m), 1239 (m), 1165 (w), 1088 (m), 1068 (w), 976 (w), 752 (w) cm<sup>-1</sup>



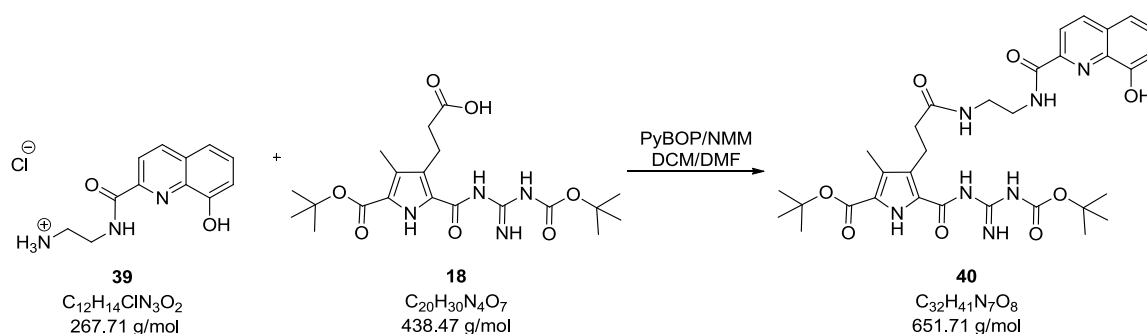
568 mg des geschützten Eduktes **43** wurden in 10 mL DCM<sub>abs</sub> gelöst, mit 5 mL TFA versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des DCM bzw. der überschüssigen TFA wurde das Rohprodukt mit einer 0.1 molaren HCl gefriergetrocknet. Dabei konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 99 % (470 mg, 1.45 mmol) als Feststoff erhalten werden.

**Smp.:** 258.6 °C

**$^1\text{H}$ -NMR:** (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1.37 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.76 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.39 (q,  $^3J$  = 6.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.17 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H, CH<sub>aro</sub>), 7.47 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H, CH<sub>aro</sub>), 7.56 (t,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H, CH<sub>aro</sub>), 7.87 (bs, 1 H, NH<sub>3</sub>), 8.13 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1 H, CH<sub>aro</sub>), 8.49 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 1 H, CH<sub>aro</sub>), 9.66 (t,  $^3J$  = 5.8 Hz, 1 H, NH), 10.13 (s, 1 H, OH<sub>aro</sub>)

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25.56 (C, CH<sub>2</sub>), 26.05 (C, CH<sub>2</sub>), 26.91 (C, CH<sub>2</sub>), 29.21 (C, CH<sub>2</sub>), 38.67 (2 C, CH<sub>2</sub>), 111.52 (C, C<sub>aro-H</sub>), 117.50 (C, C<sub>aro-H</sub>), 118.76 (C, C<sub>aro-H</sub>), 129.30 (C, C<sub>aro-H</sub>), 129.40 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 136.38 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 137.67 (C, C<sub>aro-H</sub>), 147.57 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 153.58 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 163.55 (C<sub>q</sub>, CONH-R)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3283 (s), 2987 (s), 2924 (s), 2859 (s), 2651 (m), 2548 (m), 2480 (m), 1659 (s), 1621 (w), 1543 (m), 1501 (s), 1465 (m), 1433 (m), 1389 (w), 1331 (w), 1304 (w), 1231 (w), 1213 (w), 1186 (w), 1160 (w), 1087 (w), 1040 (w), 856 (m), 807 (w), 770 (w), 734 (w)  $\text{cm}^{-1}$



Die Carbonsäure **18** (144 mg, 0.328 mmol, 1.1 eq.), Chinolin **39** (80 mg, 0.298 mmol, 1 eq) und PyBOP (187 mg, 0.36 mmol, 1.2 eq) wurden in 4 mL  $\text{DMF}_{\text{abs}}$  unter Argon Atmosphäre gelöst und 4 mL  $\text{DCM}_{\text{abs}}$  sowie 1.5 mL NMM zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in 40 mL Wasser aufgenommen, dabei fiel ein weißer Feststoff aus. Der Feststoff wurde mit Diethylether (dreimal 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der Ether wurde entfernt und die Reinigung des Rohprodukts erfolgte mittels MPLC (RP18). Es wurde ein weißer Feststoff (150 mg, 0.23 mmol, 71 %) erhalten.

**Smp.:** 131.0 °C

**MPLC:** (RP-18, Fluss 15 mL/min, Zeit 3 h, Gradient Methanol/Wasser 50/50 → 100/0)

**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 1.47 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.52 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ), 2.16 (s, 3 H, Py- $\text{CH}_3$ ), 2.28 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 2 H, Py- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.96 (t,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2 H, Py- $\text{CH}_2$ ), 3.27 (q,  $^3J$  = 6 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.40 (q,  $^3J$  = 6.6 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.17 (dd,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.47 (dd,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.56 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.02 (t,  $^3J$  = 5.7 Hz, 1 H, NH), 8.13 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.50 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 9.39 (bs, 1 H, OH), 9.72 (t,  $^3J$  = 5.7 Hz, 1 H, NH), 10.13 (bs, 1 H, NH), 10.57 (bs, 1 H, NH)

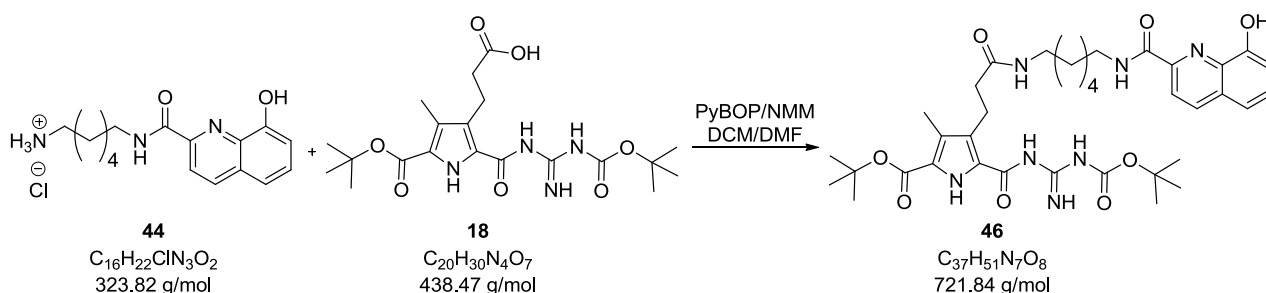


**<sup>1</sup>H-NMR:** (600 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 1.47 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 1.52 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 2.15 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.27 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.95 (t, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>), 3.26 (q, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.40 (q, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.39 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.63 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 4.2 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.94 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.97 (t, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 1 H, NH), 8.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.50 (s, 1 H, NH), 8.90 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 4.21 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.94 (s, 1 H, NH), 9.40 (s, 1 H, NH), 10.98 (bs, 1 H, NH), 10.57 (bs, 1 H, NH), 12.88 (bs, 1 H, OH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (150 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 9.81 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 20.51 (C, CH<sub>2</sub>), 27.72 (3 C, <sup>t</sup>Bu), 27.98 (3 C, <sup>t</sup>Bu), 36.35 (C, CH<sub>2</sub>), 38.03 (C, CH<sub>2</sub>), 38.86 (C, CH<sub>2</sub>), 80.60 (2 x C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 112.32 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 116.66 (C, C<sub>aro-H</sub>), 120.72 (C<sub>q</sub>, Py), 124.92 (C, C<sub>aro-H</sub>), 125.27 (C<sub>q</sub>, Py), 130.67 (C<sub>q</sub>, Py), 135.84 (C, C<sub>aro-H</sub>), 148.99 (C, C<sub>aro-H</sub>), 149.2 (C, C<sub>aro-H</sub>), 154.20 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 157.84 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 160.31 (2 C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 168.47 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 172.55 (C<sub>q</sub>, CONH-R)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3379 (m), 3283 (m), 2976 (m), 2931 (m), 1726 (m), 1629 (s), 1533 (s), 1457 (m), 1368 (m), 1294 (s), 1239 (s), 1147 (s), 976 (w), 836 (w), 752 (w)

**ESI-MS (MeOH):** m/z = 674.32 ([C<sub>32</sub>H<sub>41</sub>N<sub>7</sub>O<sub>8</sub>Na]<sup>+</sup>, berechnet 674.29)



Die 128 mg der Carbonsäure **18** (0.29 mmol, 1.2 eq) wurden mit PyBOP (259 mg, 0.5 mmol, 2 eq) und 0.5 mL NMM in 20 mL DCM<sub>abs</sub>/DMF<sub>abs</sub> (1:1) gelöst und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde unter Argon Atmosphäre 79 mg (0.243 mmol, 1 eq) des Amins **44** zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das DCM entfernt und 50 mL Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit dreimal 30 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit Magnesium-

sulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels wurde das Rohprodukt mittels MPLC (RP18) weiter aufgereinigt und die entsprechenden Fraktionen gefriergetrocknet, dabei wurde ein farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 80 % erhalten (167 mg, 0.232 mmol).

**Smp.:** 129.3 °C

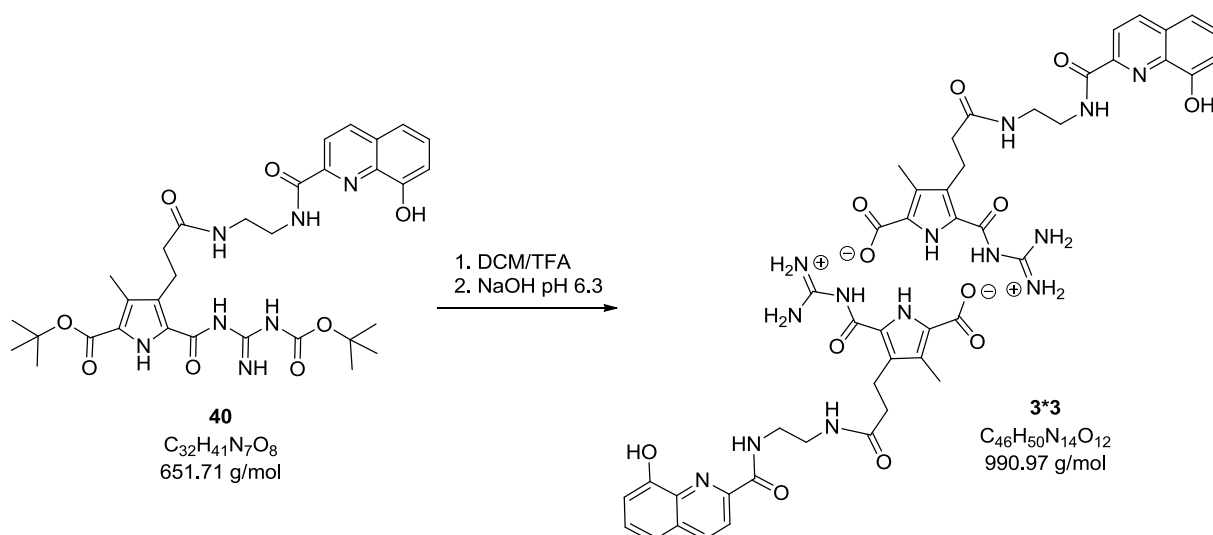
**MPLC:** (RP-18, Fluss 15 mL/min, Zeit 2 h, Gradient Methanol/Wasser 00:100 → 100/0)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (600 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 1.28 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.34 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.38 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.46 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 1.51 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 1.59 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.15 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.24 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>), 3.01 (q, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.37 (q, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.47 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.55 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.73 (t, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 1 H, NH), 8.13 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.45 (bs, 1 H, NH), 8.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 9.43 (bs, 1 H, NH), 9.60 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, NH), 10.10 (s, 1 H, OH<sub>aro</sub>), 10.15 (bs 1 H, NH), 10.64 (bs, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 9.85 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 20.46 (C, CH<sub>2</sub>), 26.12 (C, CH<sub>2</sub>), 26.26 (C, CH<sub>2</sub>), 27.69 (C, <sup>t</sup>Bu), 27.97 (C, <sup>t</sup>Bu), 29.01 (C, CH<sub>2</sub>), 29.36 (C, CH<sub>2</sub>), 36.35 (C, CH<sub>2</sub>), 38.37 (C, CH<sub>2</sub>), 38.75 (C, CH<sub>2</sub>), 80.57 (C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 82.22 (C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 111.47 (C, C<sub>aro-H</sub>), 117.47 (C, C<sub>aro-H</sub>), 118.78 (C, C<sub>aro-H</sub>), 125.34 (C<sub>q</sub>, Py), 129.27 (C, C<sub>aro-H</sub>), 129.39 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 136.36 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 137.64 (C, C<sub>aro-H</sub>), 147.58 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 153.56 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 160.20 (2 C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 163.86 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 171.80 (C<sub>q</sub>, CONH-R) *[einige der C<sub>q</sub> des Pyrrols sind nicht sichtbar]*

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3376 (br), 2977 (w), 2931 (w), 1728 (w), 1628 (s), 1532 (s), 1504 (m), 1463 (m), 1393 (w), 1368 (w), 1296 (m), 1237 (m), 1145 (s), 1089 (w), 975 (w), 850 (w), 753 (w) cm<sup>-1</sup>





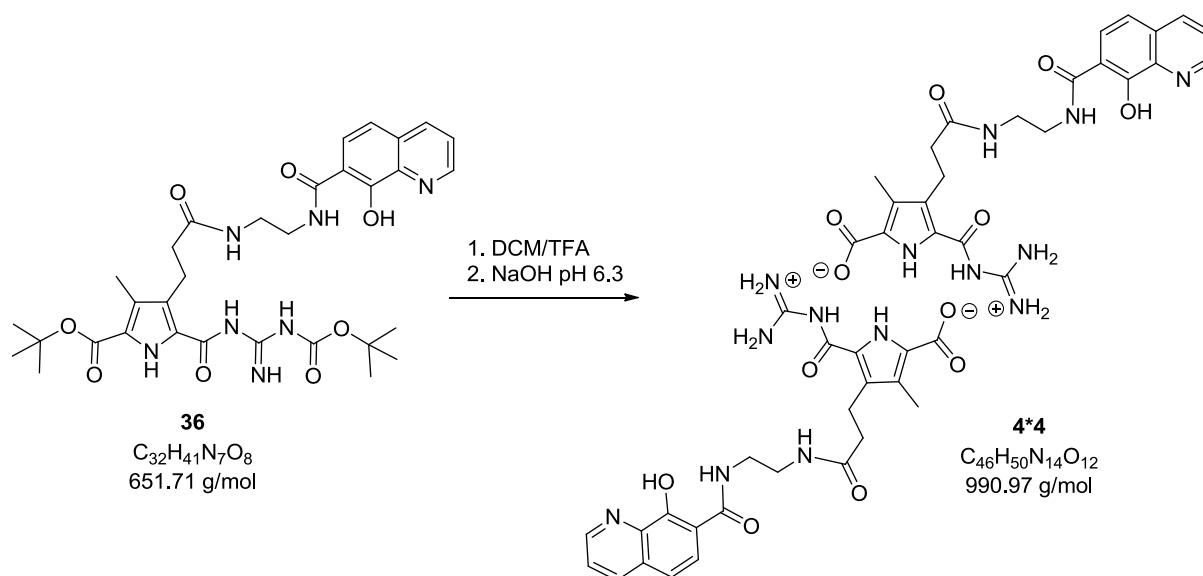
Die Verbindung **40** (65 mg, 0.10 mmol) wurde in 5 mL DCM<sub>abs</sub> unter Argon Atmosphäre gelöst und mit 3 mL TFA versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Danach wurde DCM und TFA am Rotationsverdampfer entfernt. Der ölige Rückstand wurde in 3 mL Wasser und 1 mL MeOH aufgenommen. Die Suspension wurde mit 1 M NaOH-Lösung auf pH 6.3 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff (49 mg, 0.098 mmol, 98 %) wurde abfiltriert und im Exsikkator unter Vakuum getrocknet.

**Smp.:** 280 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 2.23 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.29 (t, <sup>3</sup>J = 6.78 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.98 (t, <sup>3</sup>J = 7.84 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>), 3.27 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.42-7.57 (m, 2 H, H<sub>aro</sub>), 7.99 (t, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 1 H, NH), 7.99 (bs, 1 H, NH), 8.12 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 9.74 (t, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 1 H, NH), 10.06 (s, 1 H, OH), 10.11 (bs, 1 H, NH), 12.59 (s, 1 H, NH), 14.61 (s, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (150 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>): δ = 9.52 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 20.20 (C, CH<sub>2</sub>), 25.14 (C, CH<sub>2</sub>), 26.64 (C, CH<sub>2</sub>), 38.40 (C, CH<sub>2</sub>), 111.49 (C, C<sub>aro</sub>-H), 117.53 (C, C<sub>aro</sub>-H), 118.72 (C, C<sub>aro</sub>-H), 129.43 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 136.33 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 137.73 (C, C<sub>aro</sub>-H), 147.34 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>-OH), 153.52 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 157.60 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 157.81 (C<sub>q</sub>, CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 163.88 (C<sub>q</sub>, CONH-R), [einige der C Signale sind nicht sichtbar]

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3336 (m), 3189 (m), 2925 (w), 2728 (w), 1717 (s), 1648 (s), 1539 (s), 1503 (m), 1456 (m), 1161 (s), 950 (s), 812 (w), 720 (w)



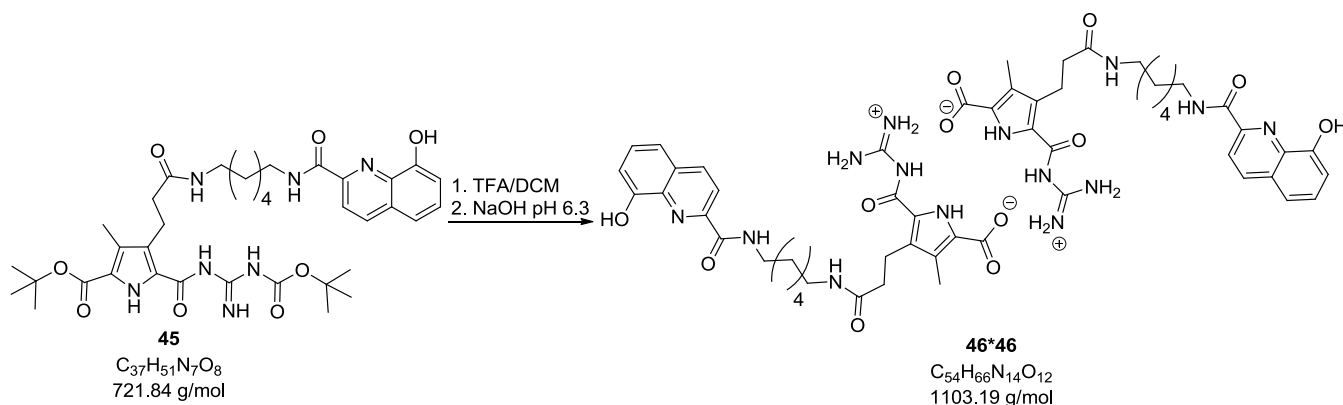
Das Molekül **36** (70 mg, 0.11 mmol, 1 eq) wurde in 5 mL DCM<sub>abs</sub> unter Argon Atmosphäre gelöst und mit 2.5 mL TFA versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das überschüssige TFA und DCM unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in 5 mL (MeOH/H<sub>2</sub>O = 2:10) aufgenommen. Die Suspension wurde mit 1M NaOH und 0.1 M NaOH auf pH = 6.3 eingestellt. Die Lösung wurde filtriert und der ausgefallene Feststoff im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Es konnte eine Ausbeute von 88 % (48 mg, 0.096 mmol) erreicht werden.

**Smp.:** 275 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.22 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 2.27 (t, <sup>3</sup>J = 7.81 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.97 (t, <sup>3</sup>J = 8.25 Hz, 2 H, Py-CH<sub>2</sub>), 3.26 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.39 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.4 (d, <sup>3</sup>J = 8.95 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.62 (m, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.91 (t, <sup>3</sup>J = 5.97 Hz, 1 H, NH), 7.92 (bs, 1 H, NH), 7.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.91 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.3 (dd, <sup>3</sup>J = 8.34 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.87 (t, <sup>3</sup>J = 5.85 Hz, 1 H, NH), 8.89 (dd, <sup>4</sup>J = 4.01 Hz, 1 H, H<sub>aro</sub>), 10.19 (bs, 1 H, OH), 10.19 (bs, 1 H, NH), 12.61 (s, 1 H, NH), 14.62 (s, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.22 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 21.01 (C, CH<sub>2</sub>), 35.72 (C, CH<sub>2</sub>), 38.14 (C, CH<sub>2</sub>), 39.12 (C, CH<sub>2</sub>), 112.32 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 116.83 (C, C<sub>aro-H</sub>), 118.60 (C<sub>q</sub>, Py), 122.87 (C<sub>q</sub>, Py), 123.46 (C, C<sub>aro-H</sub>), 124.79 (C, C<sub>aro-H</sub>), 129.27 (C<sub>q</sub>, Py), 129.63

(C<sub>q</sub>, Py), 130.67 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 134.14 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 135.85 (C, C<sub>aro-H</sub>), 139.23 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 149.11 (C, C<sub>aro-H</sub>), 156.52 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro-OH</sub>), 157.13 (C<sub>q</sub>, C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH), 161.05 (C<sub>q</sub>, CONH), 166.52 (C<sub>q</sub>, COO), 168.6 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 172.2 (C<sub>q</sub>, CONH-R)

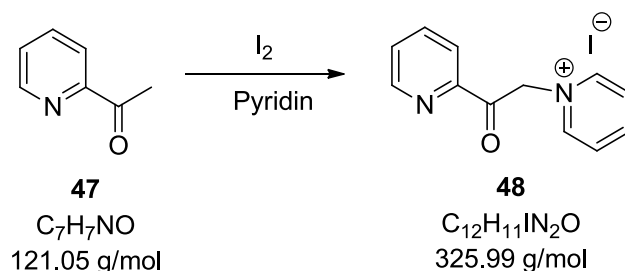


**Smp.:** 273.5 (zer.)

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 9.21 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 21.07 (C, CH<sub>2</sub>), 26.15 (C, CH<sub>2</sub>), 26.29 (C, CH<sub>2</sub>), 29.08 (C, CH<sub>2</sub>), 29.37 (C, CH<sub>2</sub>), 35.72 (C, CH<sub>2</sub>), 38.38 (C, CH<sub>2</sub>), 38.75 (C, CH<sub>2</sub>), 111.47 (C, C<sub>aro</sub>-H), 117.49 (C, C<sub>aro</sub>-H), 118.61 (C<sub>q</sub>, Py), 118.78 (C, C<sub>aro</sub>-H), 122.92 (C<sub>q</sub>, Py), 129.21 (C<sub>q</sub>, Py), 129.27 (C, C<sub>aro</sub>-H), 129.38 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 134.24 (C<sub>q</sub>, Py), 136.36 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 137.64 (C, C<sub>aro</sub>-H), 147.57 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>-OH), 153.55 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 156.51 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 161.03 (C<sub>q</sub>, COO<sup>-</sup>), 163.48 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 166.56 (C<sub>q</sub>, CONH-R), 171.45 (C<sub>q</sub>, CONH-R)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3313 (br), 3195 (br), 2928 (s), 2858 (m), 2747 (m), 1714 (m), 1651 (s), 1540 (m), 1505 (m), 1464 (m), 1335 (s), 1273 (m), 1231 (m), 1192 (w), 1162 (w), 1089 (w), 951 (w), 852 (w), 814 (w), 756 (w), 722 (w) cm<sup>-1</sup>

## 8.6 Bausteine für heteroditopische Monomere mit Bipyridinliganden



Iod (9.7 g, 38.2 mmol) wurde in Pyridin (40 mL) suspendiert, Acetylpyridin **47** (4 mL) zugetropft und 3 h lang auf 133 °C erhitzt. Nach langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert, in wenig MeOH aufgenommen und über Nacht bei verminderter Temperatur gelagert. Das Filtrat wurde unter Vakuum vom Pyridin befreit und zu wenig Methanol gegeben. Nach erneutem Absaugen wurde ein grünmetallisch glänzender Feststoff erhalten (7.2 g, 22.02 mmol). Die Ausbeute entsprach 62 %.

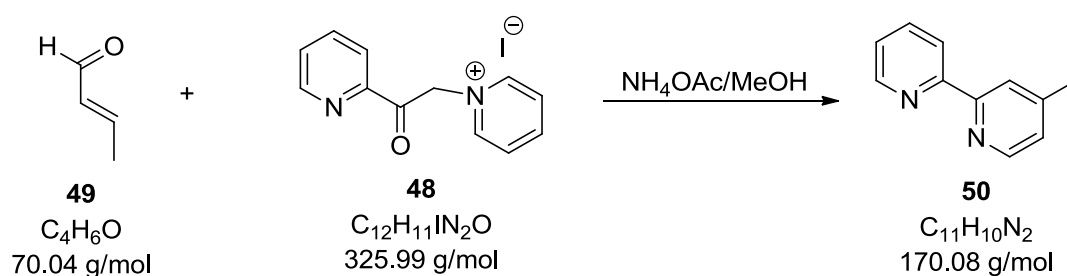
**Smp.:** 198 °C

**$^1\text{H}$ -NMR:** (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 6.51 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.83 (ddd, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.13 (d, 1 H,  $^3\text{J}$  = 7.4 Hz,  $^4\text{J}$  = 4.8 Hz,  $^5\text{J}$  = 1.39 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.07 (dt, 1 H,  $^3\text{J}$  = 7.8 Hz,  $^4\text{J}$  = 1.4 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.14 (td, 1 H,  $^3\text{J}$  = 7.5 Hz,  $^4\text{J}$  = 1.6 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.29 (dd, 2 H,  $^3\text{J}$  = 7.7 Hz,  $^4\text{J}$  = 1.3 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.73 (tt, 1 H,  $^3\text{J}$  = 7.7 Hz,  $^4\text{J}$  = 1.3 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.87 (ddd, 1 H,  $^3\text{J}$  = 4.7 Hz,  $^4\text{J}$  = 1.6 Hz,  $^5\text{J}$  = 0.9 Hz, H<sub>aro</sub>), 9.01 (dd, 2 H,  $^3\text{J}$  = 6.7 Hz,  $^4\text{J}$  = 1.3 Hz, H<sub>aro</sub>)

**$^{13}\text{C}$ -NMR:** (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 67.0 (C,  $\text{CH}_2$ ), 122.4 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 128.1 (2 C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 129.5 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 138.5 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 146.6 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 146.7 (2 C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 149.9 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 150.8 ( $\text{C}_q$ , Pyridin), 191.8 ( $\text{C}_q$ , CO)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3047 (w), 2917 (w), 1710 (s), 1641 (m), 1585 (m), 1489 (s), 992 (m), 566 (m)  $\text{cm}^{-1}$

**ESI-MS (MeOH):**  $m/z$  = 199.08 ( $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}]^+$ , berechnet 199.08)



Crotonaldehyd **49** (0.47 mL, 407 mg, 5.82 mmol, 1 eq), Ammoniumacetat (1.88 g, 24 mmol, 4.2 eq) und 1-[2-oxo-2-(Pyridin-2-yl)ethyl]pyridiniumiodid **48** (1.9 g, 5.82 mmol, 1 eq) wurden in 10 mL Methanol gelöst und 48 h bei 75 °C (Ölbad) gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene schwarze Öl wurde in 10 mL Wasser aufgenommen und mit Diethylether (sechsmal 10 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen (dreimal 10 mL) und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das ölige Rohprodukt wurde in Wasser aufgenommen und mit Hexan (sechsmal 10 mL) gewaschen. Die organischen Phasen wurden wiederum mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Im Folgenden wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und lyophilisiert. Es wurde ein gelbes Produkt erhalten (297 mg, 1.77 mmol, 30 %).

**Smp.:** 60 °C

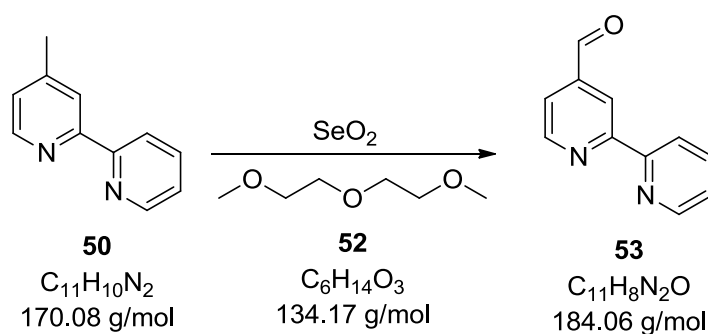
**R<sub>f</sub>:** 0.50 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *n*-Hexan/Aceton = 9:1)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>) δ = 2.44 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.13 (d, 1 H, H<sub>aro</sub>), 7.30 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 1.4 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.81 (td, 1 H, <sup>3</sup>J = 1.6 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.23 (t, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.39 (dt, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.54 (d, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.68 (d, 1 H, H<sub>aro</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 21.6 (C, CH<sub>3</sub>), 122.0 (C, C<sub>aro-H</sub>), 122.8 (C, C<sub>aro-H</sub>), 124.4 (C, C<sub>aro-H</sub>), 125.2 (C, C<sub>aro-H</sub>), 37.6 (C, C<sub>aro-H</sub>), 147.7 (C<sub>q</sub>, Pyridin), 147.9 (C<sub>q</sub>, Pyridin), 149.3 (C<sub>q</sub>, Pyridin), 154.0 (C<sub>q</sub>, Pyridin-CH<sub>3</sub>)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3060 (w), 3005 (w), 2920 (w), 1602 (m), 1585 (s), 1565 (m), 1465 (s), 1390 (m), 992 (m), 795 (s), 740 (s)

**ESI-MS (MeOH):** m/z = 171.09 ([C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, berechnet 171.09)



Zu **50** (297 mg, 1.74 mmol, 1 eq) und 15 mL Diethylenglycoldimethylether **52** wurde Selen(IV)-oxid (420 mg, 3.78 mmol, 2.2 eq) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 h bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 90 °C wurden 1.5 mL H<sub>2</sub>O zugegeben. Der entstehende schwarze Feststoff wurde abfiltriert und mit Dioxan (zweimal 1.5 mL) gewaschen. Das Dioxan wurde am Rotationsverdampfer (60 °C, 17 mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet. Anschließend wurden 15 mL DCM, 5 mL 5 %ige K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und 15 min stark gerührt. Im Folgenden wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM (dreimal 10 mL) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Darauffolgend wurde das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt in Wasser aufgenommen und anschließend lyophilisiert. Es wurde ein gelbliches Produkt erhalten (321 mg, 1.74 mmol, 99.9 %).

**Smp.:** 87 °C

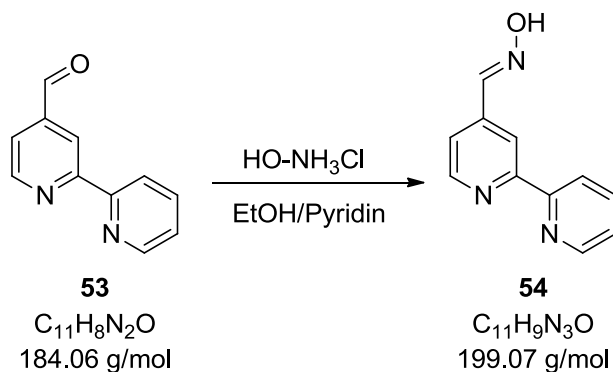
**R<sub>f</sub>:** 0.29 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *n*-Hexan/Aceton = 9:1)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>) δ = 7.52 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 1.2 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.85 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 1.6 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.99 (dt, 1 H, <sup>3</sup>J = 1.7 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.42 (td, 1 H, <sup>3</sup>J = 1.2 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.75 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 1.0 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.80 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 0.9 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.97 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 0.5 Hz, H<sub>aro</sub>), 10.20 (s, 1 H, H<sub>aro</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>) δ = 119.29 (C, C<sub>aro-H</sub>), 120.65 (C, C<sub>aro-H</sub>), 122.00 (C, C<sub>aro-H</sub>), 124.79 (C, C<sub>aro-H</sub>), 137.57 (C, C<sub>aro-H</sub>), 142.67 (C<sub>q</sub>, Pyridin), 149.50 (C, C<sub>aro-H</sub>), 150.80 (C, C<sub>aro-H</sub>), 154.24 (C<sub>q</sub>, Pyridin), 156.85 (C<sub>q</sub>, Pyridin), 193.44 (CHO, Pyridin)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 3000 (w), 2870 (w), 2375 (m), 1700 (s), 1590 (m), 1565 (s), 1475 (m), 1390 (m), 795 (s), 740 (s) cm<sup>-1</sup>

**ESI-MS (MeOH):** m/z = 185.07 ([C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, berechnet 185.07)



Das Bipyridin **53** (321 mg, 1.74 mmol, 1 eq), Hydroxylaminhydrochlorid (145 mg, 2.09 mmol, 1.2 eq) und Pyridin (0.2 mL) wurden in 15 mL Ethanol gelöst und 4 h bei 90 °C gerührt. Im Folgenden wurde das Ethanol entfernt, 15 mL Wasser zugegeben und die Lösung zur Fällung in den Kühlschrank gestellt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das erhaltene Produkt **54** (286 mg, 1.43 mmol, 82 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

**Smp.:** 146 °C

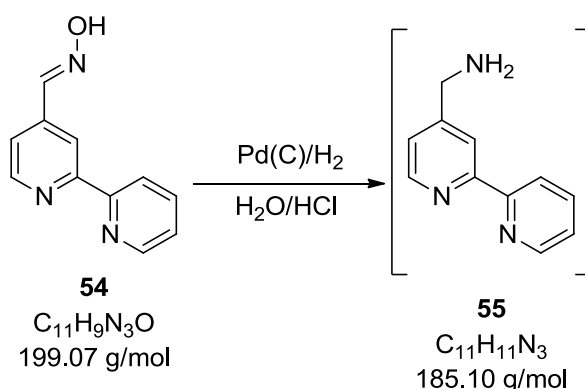
**R<sub>f</sub>:** 0.17 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *n*-Hexan/Aceton = 8.5:1.5)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>) δ = 7.49 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 4.76 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.62 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 1.49 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.97 (dt, 1 H, <sup>3</sup>J = 1.72 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.30 (s, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.40 (d, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.58 (s, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.70 (d, 1 H, H<sub>aro</sub>), 11.85 (s, 1 H, HO-N=CH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, DMSO-d<sup>6</sup>) δ = 117.50 (C, C<sub>aro-H</sub>), 120.61 (C, C<sub>aro-H</sub>), 120.69 (C, C<sub>aro-H</sub>), 124.47 (C, C<sub>aro-H</sub>), 137.49 (C, C<sub>aro-H</sub>), 142.65 (C<sub>q</sub>, Pyridin), 146.82 (C, C<sub>aro-H</sub>), 149.22 (C, C<sub>aro-H</sub>), 149.75 (C, C<sub>aro-H</sub>), 154.65 (C<sub>q</sub>, Pyridin), 155.66 (C<sub>q</sub>, Pyridin)

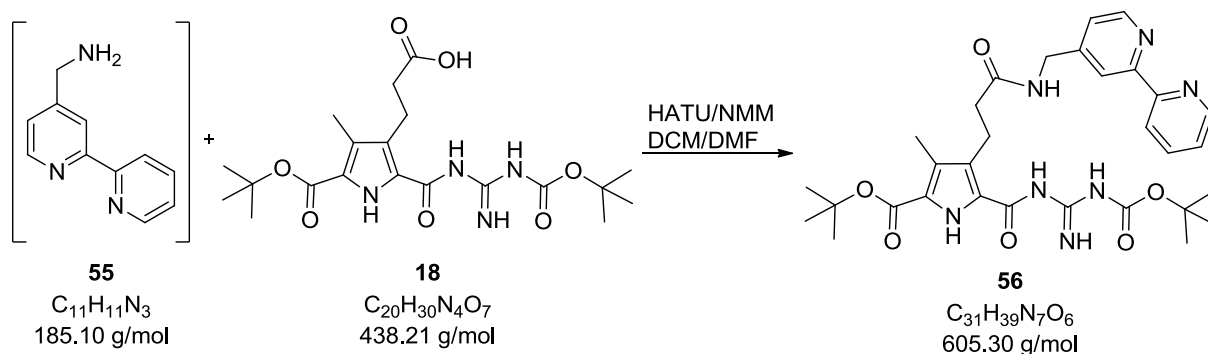
**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3165 (w), 3070 (w), 2775 (w), 2162 (w), 1700 (s), 1985 (w), 1590 (m), 1472 (m), 1388 (m), 998 (s), 792 (s), 608 (s) cm<sup>-1</sup>

**ESI-MS (MeOH):** m/z = 200.08 ([C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, berechnet 200.08)



Das Oxim **54** (278 mg, 1.39 mmol, 1 eq) und Pd/C (245 mg) wurden in 5 mL Wasser gelöst und 0.6 mL konz. HCl zugegeben. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss 4 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Der Katalysator wurde über Celite abfiltriert, mit Wasser und verdünnter HCl gewaschen. Es wurde Natriumhydroxid-Lösung bis zur basischen Reaktion zugegeben. Im Folgenden wurde mit DCM (viermal 20 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden einrotiert und das entstandene Rohprodukt **55** in 3 mL DMF gelöst.





Die Carbonsäure **18** (320 mg, 0.73 mmol, 0.52 eq), HATU (305 mg, 0.80 mmol, 1.1 eq) und 1 mL NMM wurden in 6 mL DMF gelöst und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde mit der zuvor hergestellten Lösung zusammengegeben und für 72 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, 10 mL Wasser zugegeben und mit Diethylether (viermal 20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Nach dem Lyophilisieren wurde das Produkt **56** als farbloser Feststoff (260 mg, 0.43 mmol, 31 %) erhalten.

**Smp.:** 137 °C

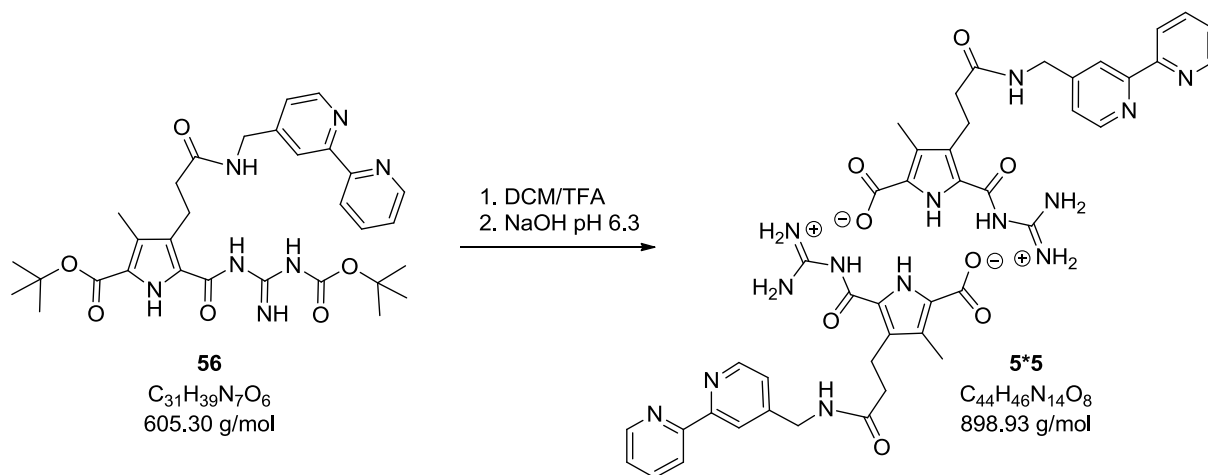
**R<sub>f</sub>:** 0.61 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sub>bas.</sub>, Cyclohexan/Essigsäure/Ethanol = 5/5/0.1)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 1.45 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 1.53 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), 2.16 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (t, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.01 (t, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.36 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 5.7 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.15 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.44 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.93 (dt, 1 H, <sup>3</sup>J = 7.76 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.28 (s, 1 H, H<sub>aro</sub>), 8.37 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.48 (t, 1 H, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.56 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.67 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, H<sub>aro</sub>), 9.41 (s, 1 H, NH), 10.19 (s, 1 H, NH), 10.63 (s, 1 H, NH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 9.87 (C, Py-CH<sub>3</sub>), 20.56 (C, Py-CH<sub>2</sub>), 27.70 (3 C, <sup>t</sup>Bu), 27.99 (3 C, <sup>t</sup>Bu), 36.39 (C, Py-CH<sub>2</sub>), 41.36 (C, CH<sub>2</sub>), 80.64 (C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 80.72 (C<sub>q</sub>, <sup>t</sup>Bu), 118.82 (C, C<sub>aro-H</sub>), 120.52 (C, C<sub>aro-H</sub>), 122.37 (C, C<sub>aro-H</sub>), 124.16 (C, C<sub>aro-H</sub>), 125.53 (C<sub>q</sub>, Py), 131.71 (C<sub>q</sub>, Py), 137.26 (C, C<sub>aro-H</sub>), 149.13 (C, C<sub>aro-H</sub>), 149.19 (C, C<sub>aro-H</sub>), 149.86 (C<sub>q</sub>, Py-NHCH<sub>2</sub>), 155.18 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 160.24 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 166.96 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 172.37 (C<sub>q</sub>, CH<sub>2</sub>CONH)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3392 (br), 2990 (w), 2928 (w), 1725 (w), 1632 (m), 1528 (m), 1473 (m), 1300 (s), 1238 (s), 1143 (s)  $\text{cm}^{-1}$

**ESI-MS (MeOH):**  $m/z$  628.28 ( $[\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{O}_6\text{Na}]^+$ , berechnet 628.28)



**56** (260 mg, 0.43 mmol, 1 eq) wurde in 5 mL  $\text{DCM}_{\text{abs}}$  und 3 mL TFA gelöst und für 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss entfernt, wenig einer 5%igen HCl zugegeben und lyophilisiert. Das erhaltene Produkt wurde in 5 mL MeOH gelöst und mit 30 mL Wasser verdünnt. Im Folgenden wurde die Lösung mit 0.1 M NaOH auf pH 6.3 gebracht. Das ausgefällte Zwitterion wurde abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff (180 mg, 0.40 mmol, 92 %) erhalten.

**Smp.:** > 250 °C

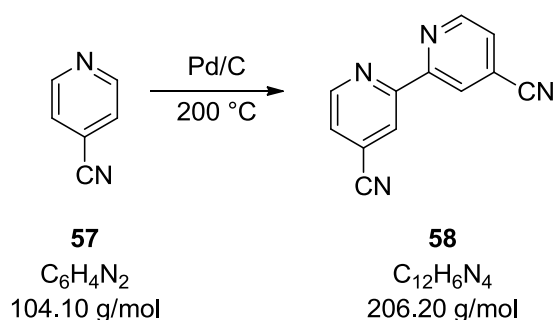
**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 2.20 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.44 (t, 2 H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $\text{Py-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.98 (t, 2 H,  $^3J = 9.2$  Hz,  $\text{Py-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.43 (d, 2 H,  $^3J = 6.2$  Hz,  $\text{Py-CH}_2$ ), 7.31 (d, 1 H,  $^3J = 5.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ) 7.63 (dd, 1 H,  $^3J = 5.2$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.14 (t, 1 H,  $^3J = 7.9$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.41 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.46 (d, 2 H,  $^3J = 7.9$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.58 (t, 1 H,  $^3J = 5.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.68 (d, 1 H,  $^3J = 5.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.77 (d, 1 H,  $^3J = 5.2$  Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 11.94 (s, 1 H, NH), 12.69 (s, 1 H, NH), 14.64 (s, 1 H,  $\text{Py-CONH}$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 9.27 (C,  $\text{Py-CH}_3$ ), 21.10 (C,  $\text{Py-CH}_2$ ), 35.62 (C,  $\text{Py-CH}_2$ ), 41.33 (C,  $\text{CH}_2$ ), 118.76 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 120.55 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 122.32 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 123.03 ( $\text{C}_q$ , Py), 124.17 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 129.30 ( $\text{C}_q$ , Py), 131.71 ( $\text{C}_q$ , Py), 134.03 ( $\text{C}_q$ , Py), 137.26 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 149.19 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 149.19 (C,  $\text{C}_{\text{aro-H}}$ ), 149.91 ( $\text{C}_q$ ,  $\text{Py-NHCH}_2$ ),

155.14 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 156.57 (C<sub>q</sub>, COO<sup>-</sup>), 161.11 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 166.59 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 172.09 (C<sub>q</sub>, CH<sub>2</sub>CONH)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3391 (br), 3179 (br), 2922 (br), 2729 (br), 1721 (m), 1660 (s), 1615 (s), 1557 (s), 1456 (s), 1331 (s), 1277 (s), 1093 (w), 951 (w), 887 (w), 815 (w), 681 (w)

**ESI-MS (MeOH):** m/z = 450.19 ([C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, berechnet 450.18)

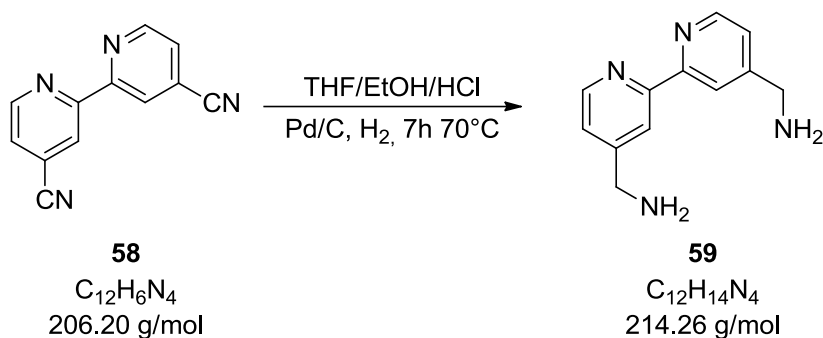


30 g 4-Cyanopyridin **57** (0.29 mmol) und 900 mg Palladium auf Aktivkohle (10 %) wurden in einen ausgeheizten 250 mL Stickstoffkolben mit Luftkühler gegeben und für 3 Tage unter Argon bei 200 °C zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 100 mL Chloroform gelöst und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde abrotiert und der Rückstand bei 200 °C und 6 mbar sublimiert. Das gewünschte Produkt bleibt als Rückstand in der Sublimationsapparatur. Die Ausbeute betrug 30 % (8.87 g, 0.044 mmol) eines gelben Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  = 8.01 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.66 (s, 2 H, H<sub>aro</sub>), 8.98 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, H<sub>aro</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  = 116.61 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 121.64 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 122.59 (C, C<sub>aro-H</sub>), 126.70 (C, C<sub>aro-H</sub>), 150.87 (C, C<sub>aro-H</sub>), 154.63 (C<sub>q</sub>, CN)

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3365 (br), 3073 (s), 2961 (br), 3654 (br), 2238 (w), 1682 (m), 1588 (s), 1547 (s), 1519 (m), 1457 (m), 1367 (m), 1103 (w), 990 (w), 902 (w), 854 (m), 796 (w), 670 (w) cm<sup>-1</sup>

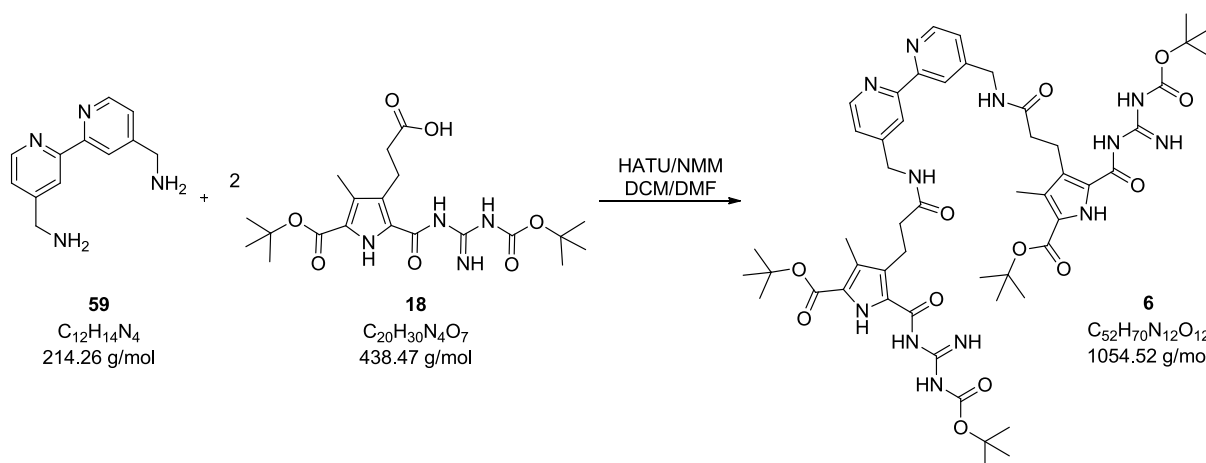


1.05 g des Bipyridins **58** (5.00 mmol) und 800 mg Palladium auf Aktivkohle (10 %) wurden in einer Lösung aus 20 mL THF, 100 mL Ethanol und 2 mL konz. HCl gelöst und für 7 h bei 70 °C unter Wasserstoffatmosphäre erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung über Nacht in den Kühlschrank gestellt und im Anschluss kalt filtriert. Der Filterkuchen wurde daraufhin in 50 mL heißem, 90 %igem Methanol aufgenommen, filtriert und mit weiteren 50 mL heißem 90 %igem Methanol nachgewaschen. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in 30 mL Wasser aufgenommen auf 0 °C gekühlt und langsam 2 g NaOH zugegeben. Im Anschluss wurde mit DCM (viermal 50 mL) extrahiert die organischen Phasen vereinigt und mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Nach dem Filtrieren wurden 0.44 g (2.03 mmol, 41 %) des gewünschten Produktes **59** erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 3.82 (bs, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.39 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 5.01 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.36 (s, 2 H, H<sub>aro</sub>), 8.56 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 5.01 Hz, H<sub>aro</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 44.71 (C, CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 118.88 (C, C<sub>aro-H</sub>), 122.48 (C, C<sub>aro-H</sub>), 148.82 (C, C<sub>aro-H</sub>), 154.11 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>), 155.28 (C<sub>q</sub>, C<sub>aro</sub>),

**FT-IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3343 (m), 3273 (m), 2961 (m), 2907 (m), 1595 (s), 1547 (m), 1462 (m), 1422 (m), 1380 (m), 1318 (m), 1260 (m), 1091 (w), 1019 (m), 950 (w), 920 (w), 878 (w), 801 (m) cm<sup>-1</sup>



250 mg der Carbonsäure **6** (0.57 mmol, 2 eq), 360 mg HATU (0.95 mmol, 3.3 eq) und 0.5 mL NMM wurden in DCM/DMF (1:1) gelöst und dann 60 mg des Diamin **59** (0.29 mmol, 1 eq) zugegeben und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Lösungsmittel weitestgehend entfernt und 20 mL Wasser zugegeben. Nun wurde sechsmal mit 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Dabei konnte eine Rohausbeute von 233 mg erhalten werden, was ca. einer Ausbeute von 79 % entsprach.

**$^1\text{H-NMR}$** : (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 1.45 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.53 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ), 2.16 (s, 3 H, Py- $\text{CH}_3$ ), 2.40 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.5 Hz, Py- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.01 (t, 2 H,  $^3J$  = 7.5 Hz, Py- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.35 (d, 2 H,  $^3J$  = 5.6 Hz), 7.14 (d, 1 H,  $^3J$  = 4.6 Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.27 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 8.47 (t, 1 H,  $^3J$  = 5.6 Hz, NH), 8.54 (d, 1 H,  $^3J$  = 4.7 Hz,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 9.43 (s, 1 H, NH), 10.18 (s, 1 H, NH), 10.61 (s, 1 H, NH), 11.95 (s, 1 H, NH)

**FT-IR**:  $\tilde{\nu}$  = 3384 (br), 2977 (m), 2930 (m), 1727 (m), 1628 (s), 1531 (s), 1455 (m), 1368 (m), 1294 (m), 1239 (m), 1145 (s), 847 (w)

## 9 Anhang

### 9.1 Messdaten

#### 9.1.1 HPLC Reinheitsanalysen der geschützten Vorstufen (8-Hydroxychinolin, Catechol, Bipyridin)

Analytische HPLC: RP18-Material, 150 mm Länge, 10 mm Durchmesser, 5  $\mu$ m, 12 nm, Flussrate: 0.43 mL/min, Detektion bei 254 nm. Gradient je nach Molekül

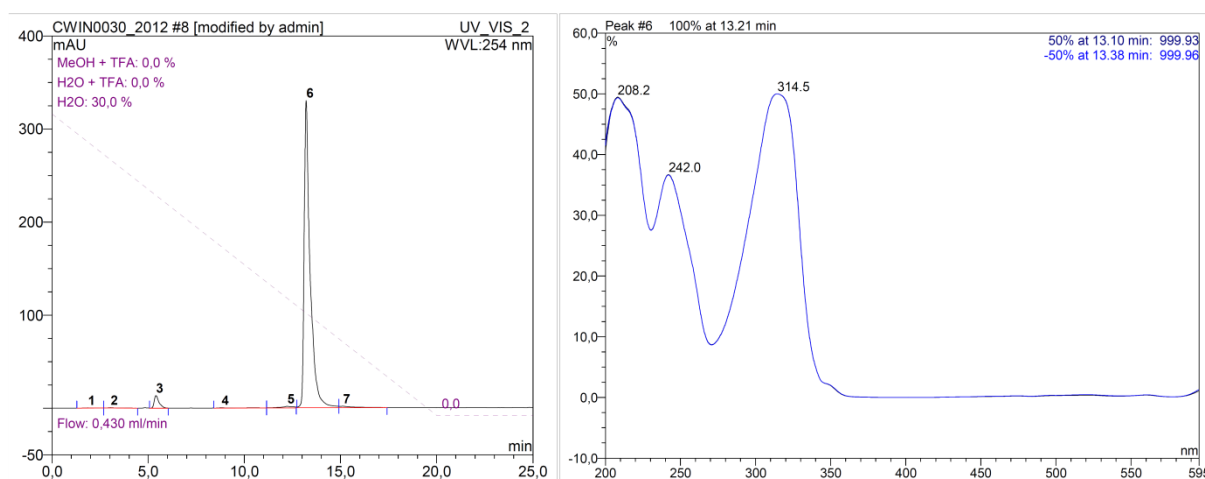


Abbildung 134: HPLC-Reinheitsanalyse der Verbindung 29 (Vorstufe zu 1), Lösemittelgradient 30% - 100% Methanol, Laufzeit 25 min bei einem Fluss von 0.43 mL/min,  $R_f$  = 13.21 min, Reinheit: 254 nm = 94.4 %

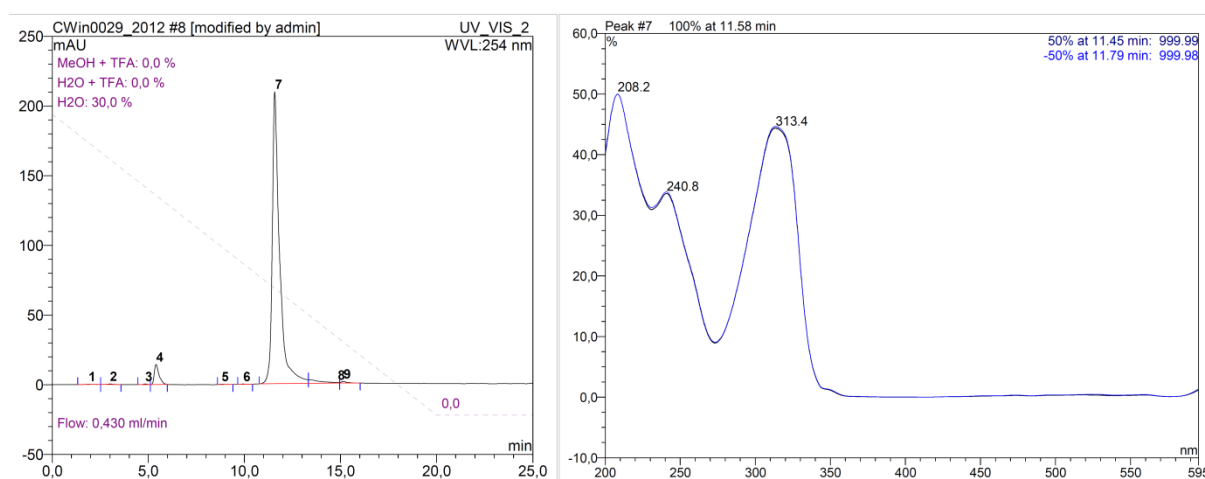
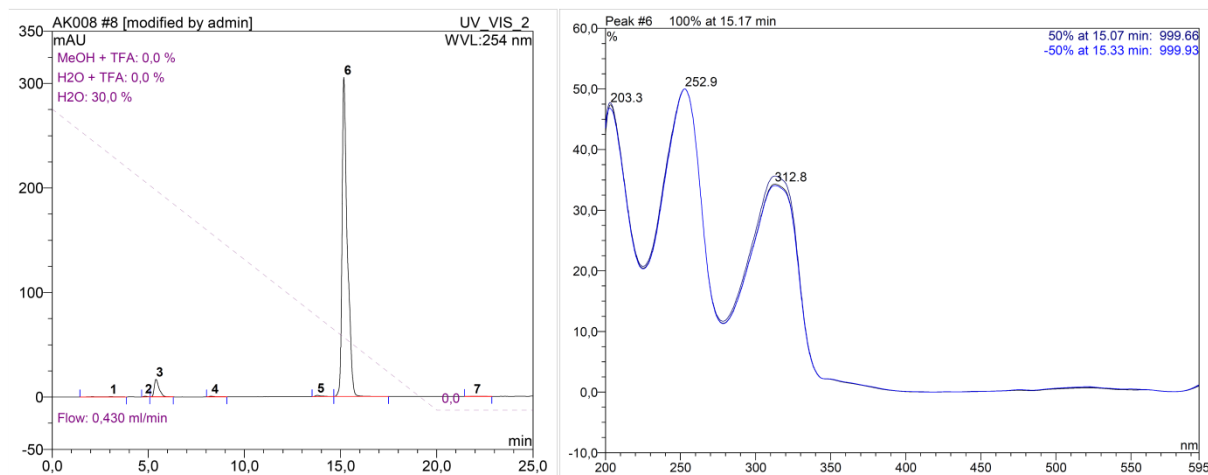
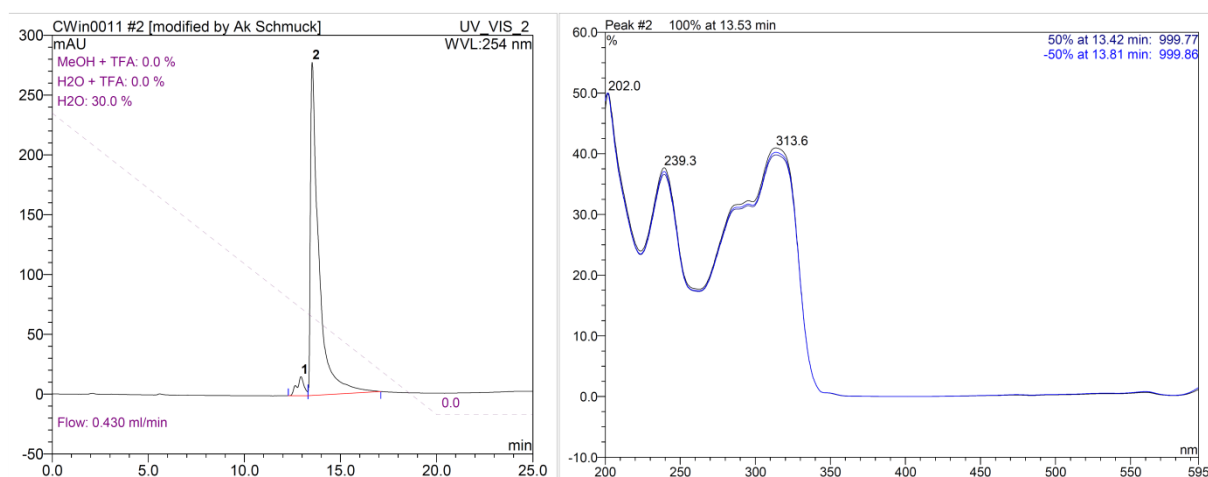


Abbildung 135: HPLC-Reinheitsanalyse der Verbindung 32 (Vorstufe zu 2), Lösemittelgradient 30% - 100% Methanol, Laufzeit 25 min bei einem Fluss von 0.43 mL/min,  $R_f$  = 11.58 min, Reinheit: 254 nm = 93.0 %



**Abbildung 136:** HPLC-Reinheitsanalyse der Verbindung 40 (Vorstufe zu 3), Lösemittelgradient 30% - 100% Methanol, Laufzeit 25 min bei einem Fluss von 0.43 mL/min,  $R_f = 15.17$  min, Reinheit: 254 nm = 94.4 %



**Abbildung 137:** HPLC-Reinheitsanalyse der Verbindung 56 (Vorstufe zu 5), Lösemittelgradient 30% - 100% Methanol, Laufzeit 25 min bei einem Fluss von 0.43 mL/min,  $R_f = 13.53$  min, Reinheit: 254 nm = 95.2 %

### 9.1.2 DKK Messung des $\text{Ga}^{3+}$ supramolekularen Gels

Thermogravimetrie TGA-50 der Firma Shimadzu durch geführt in einem Aluminium Tiegel.

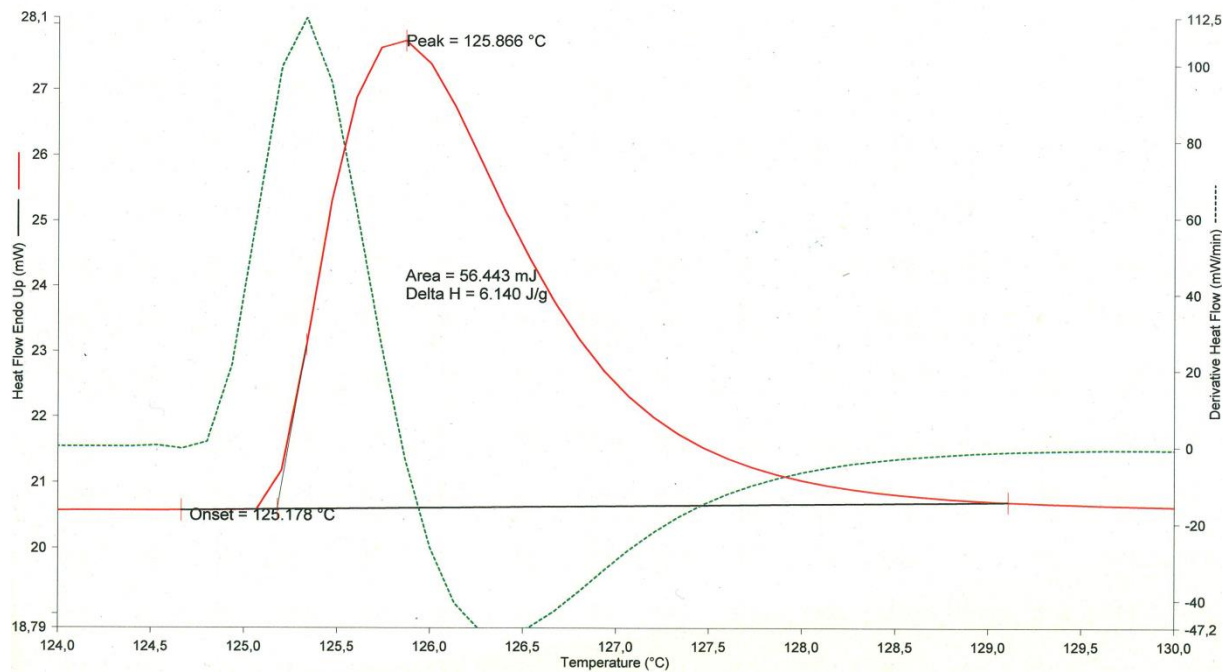


Abbildung 138: DSC-Messung des  $\text{Ga}^{3+}$  supramolekulares Polymer Heizrate 10 °C/min.



### 9.1.3 Viskositäts Titrations Messungen

Kugelroll Viskosimeter der Firma Anton Paar, Lovis 2000 M, kurze Laufstrecke bei variablen Messwinkel und variabler Messtemperatur (Siehe Tabelle).

#### Messdaten zur Stöchiometrie Bestimmung von $\text{Ga}^{3+}$ -Komplexen mittels Viskosimetrischer-Titration

Tabelle 9: Daten zur Viskositäts Titrationsmessungen 10 mM Ligand 1 bei Zugabe von  $\text{Ga}^{3+}$  Äquivalenten in DMF, Messwinkel 70 ° bei 20 °C, Firma AntonPaar Lovis 2000 M, kurze Laufstrecke.

	<i>Dyn. Viskosität</i>	<i>Kin. Viskosität</i>	<i>Relative Visk. 10 mM</i>	<i>Äquivalente <math>\text{Ga}^{3+}</math></i>
<b>Winkel 70°</b>	0.896	0.943	1.0491	0.25
<b>Temp. 20 °C</b>	0.901	0.949	1.0551	0.29
<b>10 mM</b>	0.903	0.950	1.0572	0.33
	0.903	0.950	1.0568	0.40
	0.901	0.949	1.0554	0.50
<b>DMF (1.1 g/mL)</b>	0.854	0.899	1.0000	

Tabelle 10': Daten zur Viskositäts Titrationsmessungen 1.5 mM Ligand 1 bei Zugabe von  $\text{Ga}^{3+}$  Äquivalenten in DMF, Messwinkel 34° bei 25 °C, Firma AntonPaar Lovis 2000 M, kurze Laufstrecke.

	<i>Dyn. Viskosität</i>	<i>Kin. Viskosität</i>	<i>relative Visk. 1.5 mM</i>	<i>Äquivalente <math>\text{Ga}^{3+}</math></i>
<b>Winkel 34°</b>	0.778	0.824	1.009	0.00
<b>Temp. 25 °C</b>	0.781	0.827	1.013	0.20
<b>1.5 mM</b>	0.781	0.827	1.012	0.22
	0.782	0.828	1.014	0.25
	0.785	0.832	1.018	0.29
	0.789	0.836	1.024	0.33
	0.783	0.829	1.015	0.40
	0.780	0.827	1.012	0.50
	0.781	0.828	1.013	0.67
<b>DMF (1.1 g/mL)</b>	0.770	0.82	1.000	

Messdaten zum Vergleich der relativen Viskositäten des Yb<sup>3+</sup>/Ligand 3 supramolekularen Polymers mit dem zwitterionischen supramolekularen Polymer (Ligand 3)

Tabelle 11: Daten zum Vergleich der relativen Viskositäten des zwitterionischen Polymers (Ligand 3) und dem Yb<sup>3+</sup>/Ligand 3 Polymer, Firma AntonPaar Lovis 2000 M, kurze Laufstrecke.

	Konzentration Polymer	Massenanteil Polymer in DMSO	Dyn. Viskosität mPa·s	Kin. Viskosität mm <sup>2</sup> /s	relative Viskosität
Ligand 3	20	--	--	--	--
	15	0.73	7.980	7.254	3.83
Winkel 60	10	0.43	4.904	4.458	2.35
Temp. 20	5	0.22	3.541	3.219	1.70
	1	0.04	3.226	2.933	1.55
Ligand 3	20	0.97	5.370	4.882	2.577
Yb <sup>3+</sup> /Cs <sup>+</sup>	15	0.65	4.185	3.804	2.01
	10	0.48	3.720	3.381	1.78
	5	0.24	3.425	3.113	1.64
	1	0.05	3.226	2.933	1.55
DMSO (1.1 g/mL)	--	--	2.084	1.894	1.0

#### 9.1.4 Berechnung zu den Massenanteilen der Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> und Ti<sup>4+</sup>-Komplexe mit dem Liganden 2

Tabelle 12: Tabelle zur Berechnung der Massenanteile an Komplex im Gel und die Komplexierten Teilchen an Lösungsmittel Pro Komplexeilchen.

Metallion	Base	Konzentration der Lösung	Masse Komplex pro Liter	Massenanteil Ligand in Lösung	Massenanteil Ligand in Lösung	mol/L Komplex
Ga <sup>3+</sup> (69.72 g/mol)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80 mM	56,55	327,1	5,95	0,0397
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80 mM	x	X	X	X
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60 mM	7,07	2616,9	0,74	0,0050
Fe <sup>3+</sup> (55.84 g/mol)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100 mM	33,03	582,0	3,48	0,0223
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100 mM	19,82	970,0	2,09	0,0134
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100 mM	39,64	485,0	4,17	0,0268
Ti <sup>4+</sup> (47.86 g/mol)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100 mM	38,04	502,6	4,00	0,0259
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80 mM	x	X	X	X
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80 mM	x	X	X	X
DMF (73.10 g/mol)	0.95 g/mL	12.99 g/mol	Ligand 2	474.46 g/mol		

### 9.1.5 Rheologie Daten zum $\text{Ga}^{3+}$ /Ligand 2 supramolekularen Gel strain sweep und frequency sweep

Rheometer der Firma AntonPaaar, Physica MCR 301, Messgeometrie Platte-Platte, Messplatte 15 mm (PP15), Platten Gap 1 mm, Temperatur 25 °C

Frequency sweep des  $\text{Ga}^{3+}$ /Liganden supramolekularen Gels bei 54 mM in DMF (Chlorid Ionen frei)

Tabelle 13: Rheologie Messdaten zum frequency sweep bei 0.1 % strain von 0.1 bis 100 Hz (Chlorid Ionen frei)

Frequency [rad/s]	Storage Modulus [Pa]	Loss Modulus [Pa]	Damping Factor [1]	Complex Viscosity [Pa·s]	Deflection Angle [mrad]	Torque [μNm]	Shear Stress [Pa]	Strain [%]
0,628	2160	119,0	0,0550	3440,00	0,1340	1,43	2,16	0,10
1,260	2160	131,0	0,0609	1720,00	0,1340	1,42	2,16	0,10
1,880	2190	136,0	0,0620	1160,00	0,1340	1,45	2,19	0,10
2,510	2200	128,0	0,0582	878,00	0,1340	1,46	2,21	0,10
3,140	2220	128,0	0,0576	708,00	0,1340	1,47	2,22	0,10
3,770	2240	126,0	0,0562	594,00	0,1340	1,48	2,24	0,10
4,400	2250	124,0	0,0553	512,00	0,1340	1,49	2,25	0,10
5,030	2260	122,0	0,0543	449,00	0,1340	1,49	2,26	0,10
5,650	2260	124,0	0,0550	400,00	0,1340	1,49	2,26	0,10
6,280	2270	127,0	0,0558	362,00	0,1340	1,50	2,28	0,10
6,280	2270	126,0	0,0554	362,00	0,1340	1,50	2,28	0,10
12,600	2350	124,0	0,0529	188,00	0,1340	1,56	2,36	0,10
18,800	2420	123,0	0,0509	129,00	0,1340	1,61	2,43	0,10
25,100	2500	126,0	0,0504	99,50	0,1340	1,66	2,51	0,10
31,400	2580	125,0	0,0484	82,20	0,1340	1,71	2,60	0,10
37,700	2670	127,0	0,0474	71,00	0,1350	1,78	2,70	0,10
44,000	2770	139,0	0,0501	63,10	0,1340	1,83	2,78	0,10
50,300	2890	156,0	0,0540	57,60	0,1330	1,90	2,89	0,10
56,500	3010	164,0	0,0546	53,40	0,1330	1,98	3,00	0,10
62,800	3160	174,0	0,0550	50,30	0,1330	2,08	3,15	0,10
62,800	3120	168,0	0,0539	49,80	0,1340	2,06	3,13	0,10
75,700	3650	232,0	0,0635	48,40	0,1310	2,37	3,59	0,10
88,500	4050	191,0	0,0472	45,80	0,1320	2,64	4,00	0,10
101,000	4530	218,0	0,0482	44,70	0,1320	2,96	4,48	0,10
114,000	4960	216,0	0,0434	43,50	0,1320	3,25	4,92	0,10
127,000	5680	0,0	0,0000	44,70	0,1320	3,72	5,64	0,10
140,000	6270	204,0	0,0326	44,80	0,1330	4,11	6,23	0,10
153,000	6680	277,0	0,0414	43,80	0,1330	4,39	6,66	0,10
166,000	7460	229,0	0,0307	45,00	0,1330	4,90	7,43	0,10
178,000	8230	338,0	0,0411	46,20	0,1330	5,41	8,21	0,10
191,000	9060	308,0	0,0340	47,40	0,1330	5,96	9,04	0,10
204,000	9980	117,0	0,0117	48,90	0,1330	6,57	9,96	0,10
217,000	10800	306,0	0,0283	49,90	0,1330	7,13	10,80	0,10
230,000	11800	456,0	0,0388	51,20	0,1330	7,74	11,70	0,10
243,000	12500	486,0	0,0390	51,40	0,1330	8,22	12,50	0,10

256,000	13600	399,0	0,0292	53,40	0,1330	8,99	13,60	0,10
268,000	14800	663,0	0,0448	55,20	0,1330	9,75	14,80	0,10
281,000	15900	900,0	0,0565	56,70	0,1330	10,50	15,90	0,10
294,000	16800	898,0	0,0533	57,40	0,1330	11,10	16,90	0,10
307,000	17500	827,0	0,0474	56,90	0,1330	11,50	17,50	0,10
320,000	18000	2370,0	0,1320	56,70	0,1330	11,90	18,10	0,10
333,000	20800	2820,0	0,1350	63,20	0,1330	13,80	21,00	0,10
346,000	21900	2150,0	0,0983	63,70	0,1330	14,50	22,00	0,10
358,000	23600	1700,0	0,0717	66,10	0,1330	15,60	23,70	0,10
371,000	25100	1300,0	0,0519	67,80	0,1330	16,60	25,20	0,10
384,000	26100	955,0	0,0366	67,90	0,1330	17,20	26,10	0,10
397,000	27400	2260,0	0,0825	69,30	0,1330	18,10	27,50	0,10
410,000	28400	741,0	0,0261	69,40	0,1330	18,70	28,40	0,10
423,000	29500	975,0	0,0330	69,90	0,1330	19,50	29,50	0,10
436,000	31100	670,0	0,0215	71,40	0,1330	20,50	31,10	0,10
448,000	31900	618,0	0,0194	71,20	0,1330	21,00	31,90	0,10
461,000	33000	720,0	0,0218	71,60	0,1330	21,80	33,00	0,10
474,000	34600	130,0	0,0038	72,90	0,1330	22,80	34,50	0,10
487,000	35500	208,0	0,0059	73,00	0,1330	23,40	35,50	0,10
500,000	36500	60,4	0,0017	73,10	0,1330	24,10	36,50	0,10
513,000	38300	111,0	0,0029	74,80	0,1330	25,30	38,30	0,10
526,000	39500	0,0	0,0000	75,10	0,1330	26,00	39,40	0,10
538,000	40300	0,0	0,0000	74,80	0,1330	26,50	40,20	0,10
551,000	40900	0,0	0,0000	74,30	0,1330	27,00	40,90	0,10
564,000	41600	0,0	0,0000	73,80	0,1330	27,40	41,60	0,10
577,000	41800	0,0	0,0000	72,40	0,1330	27,50	41,70	0,10
590,000	42200	0,0	0,0000	71,50	0,1330	27,80	42,10	0,10
603,000	42600	0,0	0,0000	70,60	0,1330	28,00	42,50	0,10
615,000	42900	0,0	0,0000	69,60	0,1330	28,20	42,80	0,10
628,000	45100	0,0	0,0000	71,80	0,1330	29,70	45,00	0,10

Frequency sweep des  $\text{Ga}^{3+}$ /Liganden supramolekularen Gels bei 54 mM in DMF (mit Spuren von Chloridionen)

Tabelle 14: Rheologie Messdaten zum frequency sweep bei 0.1 % strain von 0.bis 100 Hz (mit Spuren Chlorid Ionen)

Frequency [1/s]	Storage Modulus [Pa]	Loss Modulus [Pa]	Damping Factor [1]	Complex Viscosity [Pa·s]	Deflection Angle [mrad]	Torque [μNm]	Shear Stress [Pa]	Strain [%]
0,1	5,42E+02	4,47E+01	0,0826	5,43E+03	1,33E-01	3,58E-01	5,43E-01	9,99E-02
0,2	5,61E+02	2,93E+01	0,0522	2,81E+03	1,34E-01	3,70E-01	5,61E-01	1,00E-01
0,3	5,68E+02	2,28E+01	0,0402	1,90E+03	1,34E-01	3,75E-01	5,69E-01	1,00E-01
0,4	5,68E+02	2,79E+01	0,0491	1,42E+03	1,34E-01	3,75E-01	5,69E-01	1,00E-01
0,5	5,75E+02	2,63E+01	0,0458	1,15E+03	1,34E-01	3,80E-01	5,76E-01	1,00E-01
0,6	5,83E+02	2,72E+01	0,0467	9,72E+02	1,34E-01	3,85E-01	5,83E-01	1,00E-01
0,7	5,80E+02	2,64E+01	0,0456	8,29E+02	1,34E-01	3,83E-01	5,80E-01	1,00E-01
0,8	5,85E+02	2,88E+01	0,0493	7,32E+02	1,34E-01	3,86E-01	5,86E-01	1,00E-01
0,9	5,88E+02	2,41E+01	0,0411	6,54E+02	1,34E-01	3,88E-01	5,89E-01	1,00E-01
1	5,91E+02	2,47E+01	0,0418	5,91E+02	1,34E-01	3,90E-01	5,91E-01	1,00E-01
1	5,76E+02	2,02E+01	0,0351	5,77E+02	1,33E-01	3,80E-01	5,77E-01	1,00E-01
2	6,06E+02	2,36E+01	0,0389	3,03E+02	1,34E-01	4,00E-01	6,06E-01	1,00E-01
3	6,11E+02	2,50E+01	0,0408	2,04E+02	1,34E-01	4,04E-01	6,12E-01	1,00E-01
4	6,17E+02	2,48E+01	0,0402	1,54E+02	1,34E-01	4,08E-01	6,18E-01	1,00E-01

5	6,22E+02	2,58E+01	0,0415	1,25E+02	1,34E-01	4,11E-01	6,23E-01	1,00E-01
6	6,27E+02	2,66E+01	0,0423	1,05E+02	1,34E-01	4,14E-01	6,28E-01	1,00E-01
7	6,33E+02	2,72E+01	0,0429	9,05E+01	1,34E-01	4,18E-01	6,34E-01	1,00E-01
8	6,38E+02	2,74E+01	0,043	7,98E+01	1,34E-01	4,21E-01	6,38E-01	1,00E-01
9	6,42E+02	2,76E+01	0,0429	7,14E+01	1,34E-01	4,24E-01	6,43E-01	1,00E-01
10	6,49E+02	2,89E+01	0,0446	6,49E+01	1,34E-01	4,29E-01	6,50E-01	1,00E-01
11	6,56E+02	2,88E+01	0,044	5,97E+01	1,34E-01	4,33E-01	6,56E-01	1,00E-01
13	6,76E+02	2,96E+01	0,0438	5,20E+01	1,34E-01	4,47E-01	6,77E-01	1,00E-01
15	6,91E+02	2,99E+01	0,0432	4,60E+01	1,34E-01	4,57E-01	6,93E-01	1,00E-01
17,1	7,08E+02	3,03E+01	0,0428	4,15E+01	1,34E-01	4,69E-01	7,11E-01	1,00E-01
19,1	7,27E+02	3,02E+01	0,0415	3,81E+01	1,34E-01	4,82E-01	7,31E-01	1,00E-01
21,1	7,46E+02	2,98E+01	0,04	3,54E+01	1,34E-01	4,95E-01	7,51E-01	1,01E-01
23,1	7,66E+02	3,02E+01	0,0394	3,31E+01	1,35E-01	5,10E-01	7,73E-01	1,01E-01
25,2	7,89E+02	2,99E+01	0,0379	3,14E+01	1,35E-01	5,25E-01	7,96E-01	1,01E-01
27,2	8,11E+02	3,23E+01	0,0398	2,99E+01	1,35E-01	5,40E-01	8,19E-01	1,01E-01
29,2	8,36E+02	3,30E+01	0,0395	2,86E+01	1,35E-01	5,56E-01	8,42E-01	1,01E-01
31,2	8,60E+02	3,51E+01	0,0408	2,76E+01	1,34E-01	5,70E-01	8,64E-01	1,00E-01
33,2	8,89E+02	3,86E+01	0,0434	2,68E+01	1,34E-01	5,88E-01	8,91E-01	1,00E-01
35,3	9,21E+02	4,27E+01	0,0464	2,61E+01	1,33E-01	6,07E-01	9,20E-01	9,98E-02
37,3	9,53E+02	4,44E+01	0,0466	2,56E+01	1,33E-01	6,27E-01	9,50E-01	9,96E-02
39,3	9,89E+02	4,73E+01	0,0479	2,52E+01	1,33E-01	6,50E-01	9,85E-01	9,95E-02
41,3	1,03E+03	5,19E+01	0,0506	2,48E+01	1,33E-01	6,74E-01	1,02E+00	9,95E-02
43,4	1,06E+03	5,36E+01	0,0504	2,46E+01	1,33E-01	6,99E-01	1,06E+00	9,95E-02
45,4	1,10E+03	5,49E+01	0,0498	2,43E+01	1,33E-01	7,23E-01	1,10E+00	9,95E-02
47,4	1,14E+03	5,65E+01	0,0493	2,42E+01	1,33E-01	7,52E-01	1,14E+00	9,95E-02
49,4	1,19E+03	5,92E+01	0,0499	2,40E+01	1,33E-01	7,80E-01	1,18E+00	9,95E-02
51,5	1,23E+03	6,25E+01	0,0508	2,40E+01	1,33E-01	8,09E-01	1,23E+00	9,96E-02
53,5	1,28E+03	6,31E+01	0,0494	2,39E+01	1,33E-01	8,40E-01	1,27E+00	9,96E-02
55,5	1,32E+03	6,81E+01	0,0514	2,39E+01	1,33E-01	8,71E-01	1,32E+00	9,96E-02
57,5	1,37E+03	7,11E+01	0,0519	2,39E+01	1,33E-01	9,01E-01	1,37E+00	9,96E-02
59,5	1,43E+03	7,21E+01	0,0505	2,40E+01	1,33E-01	9,39E-01	1,42E+00	9,96E-02
61,6	1,48E+03	7,84E+01	0,0531	2,40E+01	1,33E-01	9,72E-01	1,47E+00	9,97E-02
63,6	1,53E+03	7,96E+01	0,052	2,41E+01	1,33E-01	1,01E+00	1,53E+00	9,97E-02
65,6	1,58E+03	8,52E+01	0,0538	2,42E+01	1,33E-01	1,04E+00	1,58E+00	9,97E-02
67,6	1,64E+03	8,86E+01	0,054	2,43E+01	1,33E-01	1,08E+00	1,64E+00	9,97E-02
69,7	1,70E+03	9,80E+01	0,0576	2,45E+01	1,33E-01	1,12E+00	1,70E+00	9,97E-02
71,7	1,77E+03	1,01E+02	0,0572	2,47E+01	1,33E-01	1,16E+00	1,76E+00	9,97E-02
73,7	1,82E+03	9,89E+01	0,0543	2,48E+01	1,33E-01	1,20E+00	1,82E+00	9,98E-02
75,7	1,89E+03	1,07E+02	0,0566	2,50E+01	1,33E-01	1,25E+00	1,89E+00	9,98E-02
77,7	1,96E+03	1,13E+02	0,0575	2,52E+01	1,33E-01	1,29E+00	1,96E+00	9,98E-02
79,8	2,01E+03	1,19E+02	0,0594	2,52E+01	1,33E-01	1,32E+00	2,01E+00	9,98E-02
81,8	2,08E+03	1,29E+02	0,0618	2,55E+01	1,33E-01	1,37E+00	2,08E+00	9,98E-02
83,8	2,15E+03	1,33E+02	0,0619	2,57E+01	1,33E-01	1,42E+00	2,15E+00	9,98E-02
85,8	2,23E+03	8,17E+01	0,0367	2,60E+01	1,33E-01	1,47E+00	2,23E+00	9,98E-02
87,9	2,30E+03	9,73E+00	0,00423	2,62E+01	1,33E-01	1,51E+00	2,30E+00	9,98E-02
89,9	2,36E+03	6,83E+01	0,0289	2,63E+01	1,33E-01	1,56E+00	2,36E+00	9,98E-02
91,9	2,44E+03	6,76E+01	0,0277	2,66E+01	1,33E-01	1,61E+00	2,44E+00	9,98E-02
93,9	2,51E+03	6,61E+01	0,0263	2,68E+01	1,33E-01	1,66E+00	2,51E+00	9,98E-02
96	2,60E+03	7,13E+01	0,0274	2,71E+01	1,33E-01	1,72E+00	2,60E+00	9,98E-02
98	2,68E+03	7,56E+01	0,0282	2,74E+01	1,33E-01	1,77E+00	2,68E+00	9,98E-02
100	2,75E+03	7,26E+01	0,0264	2,75E+01	1,33E-01	1,81E+00	2,75E+00	9,99E-02

## Strain sweep des Ga<sup>3+</sup>/Ligand 2 supramolekularen Gels bei 54 mM in DMF

Tabelle 15: Rheologie Messdaten zum strain sweep bei 5 Hz (31.1 rad/s) von 0.1 % strain bis 100 % strain

Frequency [ras/s]	Storage Modulus [Pa]	Loss Modulus [Pa]	Damping Factor [1]	Complex Viscosity [Pa·s]	Deflection Angle [mrad]	Torque [μNm]	Shear Stress [Pa]	Strain [%]
31,40	1700,00	114,00	0,07	54,10	0,27	2,24	3,39	0,20
31,40	1680,00	114,00	0,07	53,50	0,40	3,33	5,04	0,30
31,40	1650,00	114,00	0,07	52,60	0,53	4,36	6,61	0,40
31,40	1620,00	115,00	0,07	51,60	0,67	5,34	8,10	0,50
31,40	1590,00	116,00	0,07	50,80	0,80	6,31	9,57	0,60
31,40	1570,00	115,00	0,07	50,30	0,94	7,29	11,00	0,70
31,40	1570,00	112,00	0,07	50,00	1,07	8,29	12,60	0,80
31,40	1560,00	112,00	0,07	49,90	1,20	9,30	14,10	0,90
31,40	1560,00	113,00	0,07	49,90	1,34	10,30	15,70	1,00
31,40	1560,00	112,00	0,07	49,80	1,34	10,30	15,70	1,00
31,40	1520,00	116,00	0,08	48,50	2,67	20,10	30,50	2,00
31,40	1450,00	117,00	0,08	46,30	4,01	28,80	43,70	3,00
31,40	1340,00	120,00	0,09	42,70	5,35	35,40	53,70	4,01
31,40	1140,00	125,00	0,11	36,60	6,69	38,00	57,60	5,01
31,40	951,00	123,00	0,13	30,50	8,02	38,00	57,60	6,01
31,40	778,00	119,00	0,15	25,10	9,35	36,40	55,10	7,00
31,40	610,00	116,00	0,19	19,80	10,70	32,80	49,70	8,00
31,40	469,00	110,00	0,24	15,30	12,00	28,60	43,30	8,99
31,40	323,00	96,00	0,30	10,70	13,40	22,20	33,70	10,00
31,40	286,00	89,50	0,31	9,54	14,80	22,00	33,30	11,10
31,40	255,00	83,10	0,33	8,55	16,30	21,70	32,80	12,20
31,40	232,00	77,00	0,33	7,79	17,80	21,50	32,60	13,30
31,40	213,00	72,20	0,34	7,15	19,30	21,40	32,40	14,40
31,40	191,00	67,70	0,36	6,44	20,80	20,70	31,50	15,60
31,40	173,00	63,70	0,37	5,87	22,30	20,30	30,70	16,70
31,40	160,00	60,20	0,38	5,44	23,70	20,10	30,40	17,80
31,40	151,00	57,20	0,38	5,13	25,20	20,10	30,50	18,90
31,40	143,00	54,40	0,38	4,86	26,70	20,10	30,50	20,00
31,40	136,00	52,50	0,39	4,65	26,70	19,30	29,20	20,00
31,40	116,00	44,30	0,38	3,96	38,60	23,70	35,90	28,90
31,40	97,50	36,80	0,38	3,32	50,40	25,90	39,30	37,80
31,40	77,30	32,80	0,42	2,67	62,30	25,80	39,20	46,70
31,40	70,30	28,20	0,40	2,41	74,20	27,70	42,10	55,50
31,40	65,50	24,90	0,38	2,23	86,00	29,80	45,10	64,40
31,40	62,00	22,40	0,36	2,10	97,90	31,90	48,40	73,30
31,40	58,70	20,30	0,35	1,98	110,00	33,70	51,10	82,20
31,40	58,00	18,70	0,32	1,94	122,00	36,60	55,50	91,10
31,40	56,20	17,90	0,32	1,88	134,00	38,90	59,00	100,0

---

## 9.2 Literaturverzeichnis

1. [http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049final\\_plastics\\_the\\_facts\\_2014\\_2015\\_260215.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf), 15, **2015**, 13:36
2. A. Ciferri (Hrsg.), *Supramolecular Polymers*, zweite Auflage, Taylor & Francis Group, **2005**
3. A. W. Bosman, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Materials Today* **2004**, April, 34-39
4. V. Palermo, P. Samori, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4510-4514.
5. A. W. Bosman, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromol. Symp.* **2003**, 201, 143-154.
6. A. T. ten Cate, R. P. Sijbesma, *Macromol. Rapid. Commun.* **2002**, 23, 1094-1112.
7. L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071-4097.
8. M. J. Serpe, S. L. Craig, *Langmuir* **2007**, 23, 1626-1634.]
9. Shen, Meng-Jie; Liang, Tong-Ling; Song, Yue-Qiang; Xu, Li-Jin; Hao, Xiang; Gong, Han-Yuan *Supramolecular Chemistry* Pages A head of Print Journal **2016**
10. Ciferri, A. *Supramolecular Polymers*, 2eb ed.; Taylor & Francis Group: New York, **2005**
11. Brunsveld, I.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4071-4098,
12. De greed, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5687-5754
13. T. F. A. de Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5587-5754,
14. J. D. Sessler, R. S. Rowan, *Macromolecules* **2009**, 42, 6823-6835
15. T. F. A. de Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5587-5754.
16. J. D. Fox, S. J. Rowan, *Macromolecules* **2009**, 42, 6823-6835.
17. L. Yang, Y. Bai, X. Tan, Z. Wang, X. Zhang, *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 611 – 615
18. Moore, T. S.; Winmill, T. F. J. *Chem. Soc.* **1912**, 101, 1635-1676,
19. Jorgensen, W. L.; Pranata, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2008-2010,
20. Pranata, J., Wierschke, S. G.; Jorgensen, W. L. J. *Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2810-2819
21. Murray, T. J.; Zimmermann, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4010-4011,
22. Zimmermann, S. C.; Murray, T. J. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4077-4080,
23. Murray, T. J.; Zimmermann, S. C.; Kolotuchin, S. V. *Tetrahedron* **1995**, 51, 635-648,
24. Quinn, J. R.; Zimmerman, S. C. ; Del Bene, J. E.; Shavitt, I. J. *Am Chem. Soc.* 2007, 129, 934-941]
25. Murray, T. J.; Zimmermann, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4010-4011

- 
26. Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. *Science* **1997**, 278, 1601-1604,
27. Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Chem. Commun.* **2003**, 5-16
28. Blight, B. A.; Hunter, C. A.; Leigh, D. A.; McNab, H.; Thomson, P. I. T. *Nat. Chem.* **2011**, 3, 244-248
29. Fouquey, C.; Lehn, J.; Levelut, A. *Adv. Mater.* **1990**, 2, 254-257
30. Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. *Science* **1997**, 278, 1601-1604
31. Rehan, M. *Acta Polym.* **1998**, 49, 201-224
32. Wang, X.; McHale, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 331-350
33. Dobrawa, R.; Würthner, F. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 4981-4995
34. a) Dobrawa, R.; Ballester, P.; Würthner, F. *In Metal-Containing and Metallo-Supramolecular Polymers and Materials*;  
b) Schubert, U. S.; Manners, I.; Newkome, G. R., Eds.; *ACS Symposium Series; American Chemical Society*: Washington, DC; in press.  
c) Zielenkiewicz, W.; Lebedeva, N. S.; Antina, E. V.; Vyugin, A. I.; Kaminski, M. *J Solution Chem* **1998**, 27, 879-886  
d) Yamasaki, K.; Yasuda, M. *J Am Chem Soc* **1956**, 78, 1324  
e) Anderegg, G. *Helv Chim Acta* **1963**, 315, 2813-2822  
f) Benniston, A. C.; Harriman, A.; Lawrie, D. J.; Mayeux, A.; Rafferty, K.; Russell, O. D. *J Chem Soc Dalton Trans* **2003**, 4762-4769
35. V. Rotello, S. Thayumanavan (Hrsg.), *Molecular Recognition and Polymers*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, **2008**
36. a) J. W. Steed, D. R. Turner, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, **2007**, b) U. S. Schubert, G. R. Newkome, I. Manners (Hrsg.), *Metal-Containing and Metallo-Supramolecular Polymers and Materials*, 1. Auflage, American Chemical Society, **2006**
37. S. Schmatloch, M. F. Gonzalez, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 957-961,
38. W.C. Yount, H. Juwarker, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15302-15303
39. U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3016-3050,
40. M. Albrecht, O. Osetska, R. Fröhlich, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4902-4908,
41. M. Albrecht, R. Fröhlich, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 797-808,
42. M. Albrecht, S. Burk, R. Stoffel, A. Lückow, R. Fröhlich, M. Kogej, C. A. Schalley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1361-1372,
43. M. Albrecht, I. Latorre, G. Mehmeti, Konstantin, I. M. Oppel, *Dalton Trans.* **2011**, 12067-1207.4
44. M. Albrecht, Y. Shang, T. Rhyssen, J. Stubenrauch, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2422-2427,



- 
45. M. Albrecht, I. Latorre, G. Mehmeti, Konstantin, I. M. Oppel, *Dalton Trans.* **2011**, 12067-12074,
46. M. Albrecht, Y. Shang, T. Rhyssen, J. Stubenrauch, H. D. F. Winkler, Christoph A. Schalley, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2422-2427,
47. G. Gröger, V. Stepanenko, F. Würthner, C. Schmuck *Chem. Commun.* **2009**, 698-700,
48. G. Gröger, W. Meyer-Zaika, C. Böttcher, F. Gröhn, C. Ruthard, C. Schmuck; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8961–8971.]
49. Ciferri, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 511-529
50. Cook, T. R.; Zheng, Y.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2012**, 113, 734-777
51. Dong, S.; Zheng, B.; Wang F.; Huang, F. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1982-1994
52. Harada, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 875-882
53. Lee, C. C.; Grenier, C.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 671-683,
54. Jonkheijm, P.; van der Schoot, P.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. *Science* **2006**, 313, 80-83,
55. Hoebe, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1491 – 1546,
56. Keizer, H. M.; Sijbesma, R. P. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 226 – 234
57. Klärner, F.; Kahlert, B. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 34, 226-234
58. Hofmeier, H.; Schubert, U.S. *Chem. Commun.* **2005**, 2423-2432,
59. Li, S.; Xiao, T.; Lin, C.; Wang, L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5950-5968,
60. Dong, S.; Gao, L.; Chen, J.; Yu, G.; Zheng, B.; Huang, F. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 882-886,
61. Yan, X.; Jiang, B.; Cook, T. R.; Zhang, Y.; Li, J.; Yu, Y.; Huang, F.; Yang, H.; Stang, P. J. *J. Am. Soc.* **2013**, 135, 16813-16816,
62. Xiao, T.; Feng, X.; Wang, Q.; Lin, C.; Wang, L.; Pan, Y. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 8329-8331,
63. Yan, X.; Cook, T. R.; Pollock, J. B.; Wei, P.; Zhang, Y.; Yu Y.; Huang, F.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4460-4463,
64. Zhan, J.; Li, Q.; Hu, Q.; Li, C.; Qiu, H.; Zhan, M.; Yin, S. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 722-724,
65. Zhan, J.; Zhan, M.; Zhou, M.; Liu, B.; Chen, D.; Liu, Y.; Chen, Q.; Qiu, H.; Yin, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 1424-1429
66. Schmuck C. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 709-718,
67. Schmuck, C. *Chem. Commun.* **1999**, 843-844
68. Schlund, S.; Schmuck C.; Engels, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11115-11124

69. Gröger, G.; Stepanenko, V.; Würthner, F.; Schmuck, C. *Chem. Commun.* **2009**, 698-700
70. Gröger, G.; Meyer-Zaika, W.; Bottcher, C.; Gröhn, F.; Ruthard, C.; Schmuck, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8961-8971
71. a) Ciferri, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 511, b) Dudowicz, J.; Freed, K. F.; Douglas, J. F. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12645
72. a) Martin, R. B. *Chem. Rev.* **1999**, 96, 3043; b) van der Schoot, P. *Theory of Supramolecular Polymerization. In Supramolecular Polymers*, 2nd ed.; Ciferri, A., Ed.; Taylor & Francis: London, U.K., **2005**;
73. a) Henderson, J. R. *Phys. Rev. E* **1997**, 55, 5731; b) Douglas, J.F.; Dudowicz, J.; Freed, K. F. *J. Chem. Phys.* **2008** 128, 22490;
74. Mukerjee, P.; Ghosh, A. K. *J. Am. Chem. Soc. Phys.* **1970**, 92, 6408,
75. Connors, K. A. *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex stability*; Wiley. New York, **1987**;
76. Ferrone, F.; Roland, W. *Analysis of protein aggregation kinetics. In Methods of Enzymology*, Academic Press: New York, **1999**; Vol. 309, pp 256
77. Powers, E. T.; Powers, D. L. *Biophys. J.* **2006**, 91, 122
78. S. Mukherjee, T. Kar, P. Kumar Das *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 2798 – 2805
79. S. Marchesan, K. E. Styan, C. D. Easton, L. Waddington, A. V. Vargiu *J. Mater. Chem. B*, **2015**, 3, 8123
80. W. Miao, L. Qin, D. Yang, X. Jin, M. Liu *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1064 – 1072
81. Y. Hisamatsu, S. Banerjee, M. B. Avinash, T. Govindaraju, C. Schmuck *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12782-12786]
82. Y. Osada and K. Kajiwara, (ed.), T. Fushimi, O. Hirasa, Y. Hirokawa, T. Matsunaga, T. Shimomura and L. Wang, (assoc. ed.), H. Ishida, (translator) *Gels hand book*, Vol. 1–3, Academic Press, San Diego, **2001**
83. a) Rich, A.; Blow, D. M., *Nature*, **1958**, 182, 423; b) Blow, D. M.; Rich, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3566
84. Blow, D. M.; Rich, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3566
85. Igimi, H.; Carey, M., *J. Lipid. Res.*, **1980**, 21, 72;
86. Terech, P., Smith, W. G.; Weiss, R. G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, 92, 3157]
87. Q. Jin, J. Li, L. Zhang, S. Fang, M. Liu, *Cryst. Eng. Comm*, **2015**, 17, 8058-8063,
88. P. Terech, E. Ostuni and R. G. Weiss, *J. Phys. Chem*, **1996**, 100, 3759-3766
89. Z. Zang, M. Yang, C. Hu, B. Liu, M. Hu, X. Zhang, W. Wang, Y. Zhou, H. Wang *New J. Chem.*, **2011**, 35, 103-110,
90. S.-Y. Moon, J.-S. Bae, E. Jeon, J.-W. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9504-9508,
91. Q. Jin, J. Li, L. Zhang, S. Fang, M. Liu, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 8058-8063
92. I. Kapoor, E.-M. Schön, J. Bachl, D. Kühbeck, C. Cativiela, S. Saha, R. Banerjee, S. Roelens, J. J. Marrero-Tellado, D. D. Díaz, *Soft Matter*, **2012**, 8, 3446-3456

- 
93. Q. Jin, L. Zhang, X. Zhu, P. Duan and M. Liu, *Chem.– Eur. J.*, **2012**, *18*, 4916-4922
94. N. Komiya, T. Muraoka, M. Iida, M. Miyanaga, K. Takahashi and T. Naota, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 16054-16061
95. M. Zhang, B. Wang, T. Jiang, M. Jiang and T. Yi, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 8057-8062
96. X. Yu, L. Chen, M. Zhang and T. Yi, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5346-5371
97. P. Sahoo, D. K. Kumar, S. R. Raghavan and P. Dastidar, *Chem.–Asian J.*, **2011**, *6*, 1038-1047;
98. S. P. Anthony, L. Wang, S. Varughese and S. M. Draper, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 6602-6605;
99. J. Wang, X. Miao, Q. Fengzhao, C. Ren, Z. Yang and L. Wang, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 16739-16746
100. Cao, P. Duan, X. Zhu, J. Jiang and M. Liu, *Chem. – Eur. J.*, **2012**, *18*, 5546-5550
101. C. Maity, W. E. Hendriksen, J. H. van Esch and R. Eelkema, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, 998-1001;
102. J. Boekhoven, J. M. Poolman, C. Maity, F. Li, L. van der Mee, C. B. Minkenberg, E. Mendes, J. H. van Esch and R. Eelkema, *Nat. Chem.*, **2013**, *5*, 433-437
103. Knapton, D.; Iyer, P. K.; Rowan, S. J.; Weder C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4069-4075,
104. Y. Zhao, J. B. Beck, S. J. Rowan, A. M. Jamieson, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3529-3531
105. W. Weng, J. B. Beck, A. M. Jamieson, S. J. Rowan *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11663-11672
106. C. Schmuck, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2397-2403
107. G. Gröger, W. Meyer-Zaika, C. Böttcher, F. Gröhn, C. Ruthard, C. Schmuck *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8961–8971
108. M. Albrecht, E. Isaak, M. Baumert, V. Gossen, G. Raabe, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2903-2906
109. M. Albrecht, S. Burk, R. Stoffel, A. Lüchow, R. Fröhlich, M. Kogej, C. A. Schalley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1361-1372.
110. M. Albrecht, C. Riether, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 829-832
111. C. Schmuck, W. Wienand, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 452-459
112. S. Schlund, C. Schmuck, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11115-11124
113. C. Schmuck, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2397-2403
114. C. Schmuck, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 709-718
115. J. W. Steed, D. R. Turner, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nano- chemistry*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, **2007**
116. U. S. Schubert, G. R. Newkome, I. Manners (Hrsg.), *Metal-Containing and Metallo- Supramolecular Polymers and Materials*, 1. Auflage, American Chemical Society, **2006**
117. C. Schmuck, *Synthesis* **2006**, *1*, 89-96;
118. C. Schmuck, V. Bickert, M. Merschky, L. Geiger, D. Rupprecht, J. Dudaczek, P. Wich, T. Rhem, U. Machon, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 324–329

119. M. Merschky, M. Wyszogrodzka, R. Haag C. Schmuck, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14242 – 14246
120. G. Gröger, W. Meyer-Zaika, C. Böttcher, F. Gröhn, C. Ruthard, C. Schmuck, *Am. Chem. So.* **2011**, *133* (23), 8961-8971
121. G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber: *Atomic Force Microscope*. In: *Physical Review Letters*. 56, Nr. 9, **1986**, S. 930–933
122. Kamil Stelmaszyk, *Synthese und Untersuchung artifizieller tripodaler Catechol-Siderophore*, **2014**, epubli GmbH, Berlin
123. Z. Qi, N. L. Traulsen, P. Malo de Molina, C. Schlaich, M. Gradzielski, C. A. Schalley, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 503
124. A. A. Sobczuk, S. Tamaru, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3093–3095
125. P. Xue, R. Lu, X. Yang, L. Zhao, D. Xu, Y. Liu, H. Zang, H. Nomoto, M. Takafuji, H. Ihara, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9824-9835
126. Y. Hisamatsu, S. Banerjee, M. B. Avinash, T. Govindaraju, C. Schmuck *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12550 –12554
127. M. Vatankhah-Varnoosfaderani, S. Hashmi, A. GhavamiNejad, F. J. Stadler *Polym.Chem.* **2014**, *5*, 512–523
128. Je. Lee, K. Chang, Su. Kim, V. Gite, H. Chung, D. Sohn, *Macromolecules* **2016**, *49*, 7430-7459
129. N. Luisier, R. Scopelliti and K. Severin *SoftMatter*, **2016**, *12*, 588-593
130. G. Bauer, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 8911-8920,
131. M. A. Brown, A. A. El-Hadad, B. R. McGarvey, D. G. Tuck *Inorganica Chimica Acta*, *300* (1), 613-621
132. E. S. Schmidt, A. Schier, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* **2001**, *56* (4/5), 337-341
133. M. Albrecht, K. Witt, E. Wegelius, K. Rissanen *Tetrahedron* **2000**, *56*, 591–594
134. M. Albrecht, O. Blau, K. Witt, E. Wegelius, M. Nissinen, K. Rissanen, R. Fröhlich *Synthesis* **1999**, 1819
135. S. I. Weissmann, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214
136. G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 743
137. J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1897
138. Comby, S.; Imbert, D.; Vandevyver, C.; Bünzli, J.-C- G. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 936
139. Sun, L. N.; Zhang, H. J.; Yu, J. B.; Meng, Q. G.; Liu, F. Y.; Peng C. Y.; Yu, J. B. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1041
140. Binnemans, K. *In Handbook on the Physics and Chemetry of Rare Earth*; Gschneidner, K. A., Jr., Bünzli, J.-C. G., Pecharsky, V.K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **2005**; Vol. 35 Chapter 225, pp 107-272
141. *Chemische Berichte Volume 92, Issue 1*, Article first published online: 21 JAN **2006**
142. E. C. Constable, E. Figgemeier, C. E. Housecroft, J. Olsson, Y. C. Zimmermann, *Dalton Trans.*, **2004**, 1918–1927
143. P. D. Beer, F. Szemes, P. Passaniti, M. Maestri *Inorganic Chemistry* **2004**, Vol. 43, No. 13, , 3965-3975
144. S. Losse, H. Görls, R. Groarke, J. G. Vos, S. Rau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4448–4452
145. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, 3. Auflage, Weinheim, **2003**.
146. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**

---

### 9.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht einer Auswahl an Produkten aus Polymeren und deren prozentualer Marktanteil. <sup>[1]</sup> .....	4
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer reversiblen Selbstassoziation eines Monomers zu einem supramolekularen Polymer.....	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Assemblierung von Monomeren mit zwei unterschiedlichen nicht-kovalenten Bindungsstellen durch zwei verschiedene, externe Stimuli. ....	6
Abbildung 4: Schematische Darstellung bei Abschaltung des ersten Stimulus und gleichzeitiger Aufrechterhaltung des zweiten Stimulus. ....	7
Abbildung 5: Einteilungsmöglichkeiten von supramolekularen Polymeren. ....	8
Abbildung 6: Schematische Darstellung der verschiedenen Typen an Monomeren (AA, AB, AA/BB, ABBA, Aromatischer Stapel-Typ). ....	10
Abbildung 7: Beispiele für Tripel-Wasserstoffbrückenbindungen in unterschiedlichen Donor-/Akzeptor-Anordnungen und der daraus resultierenden Bindungskonstanten in Chloroform.....	11
Abbildung 8: Beispiele für Quadrupel-Wasserstoffbrückenbindungen in unterschiedlichen Donor-/Akzeptor-Anordnungen mit ihren entsprechenden Bindungskonstanten. ....	12
Abbildung 9: Supramolekulares Polymer aus einem von <i>Lehn et al.</i> entwickelten Tripel –Wasserstoffbrückenbindungs-molekül. ....	13
Abbildung 10: Klassifizierung von Metall-Koordinationspolymeren A) Metallorganische-Gerüste (MOFs), B) Lange Ketten von 1D-Makromolekülen und C) 3D-Netzwerke.....	13
Abbildung 11: Schematischer Vergleich eines linearen Metallo-Polymers (2:1-Koordination, links) mit einem verzweigten Metallo-Polymer (3:1-Koordination, rechts). ....	15
Abbildung 12: Schematische Bildung eines Wirt-Gast-Komplexes des AB-Typs, einige Wirtsmoleküle und ihre entsprechenden Gastmoleküle. ....	16
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer aromatischen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung unter Bildung eines supramolekularen Polymers.....	17
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen innerhalb eines supramolekularen Polymers basierend auf einer molekularen Pinzette (Wirt, grün) und einem entsprechenden aromatischen Gast (rot).....	17
Abbildung 15: Selbstassembliertes supramolekulares Polymer aus einem heteroditopischen Monomer mit zwei orthogonalen Wechselwirkungen (Metall-Ligand-Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindung unterstützte Ionen-Paar-Bindung). ....	18
Abbildung 16: Schematische Darstellung des isodesmischen-, Ring-Ketten- und kooperativen Polymerisationsmechanismus. ....	20
Abbildung 17: Darstellung einer isodesmischen Polymerisation als dynamischer Gleichgewichtszustand bzw. als schematisches Energiediagramm mit [i] als Einheit für die Oligomergröße und $\Delta G^0$ als freie Gibbs-Energie. ....	21

Abbildung 18: Schematisches Energiediagramm einer kooperativ nukleierten supramolekularen Polymerisation mit $[i]$ als Einheit für die Oligomergröße und $\Delta G^0$ als freie Gibbs-Energie. ....	22
Abbildung 19: Schematisches Energiediagramm einer kooperativen „downhill“ supramolekularen Polymerisation mit $[i]$ als Einheit für die Oligomergröße und $\Delta G^0$ als freie Gibbs-Energie. ....	22
Abbildung 20: A) Reversible Assoziation zweier Endgruppen eines Monomers mit einer intramolekularen Gleichgewichtskonstante $K_{\text{inter}}$ ( $M^{-1}$ ). B) Zwei, über einen Linker verbundene Endgruppen mit der dimensionslosen Gleichgewichtskonstante $K_{\text{intra}}$ mit Bezug zu $K_{\text{inter}}$ bei effektiver Molarität (EM). ....	23
Abbildung 21: Schematische Darstellung der Ring-Ketten-Polymerisation mit $K_{\text{inter}}$ ( $M^{-1}$ ) für die intermolekulare Bindungskonstante der Assoziation und $K_{\text{intra(i)}}$ als dimensionslose intramolekulare Gleichgewichtskonstante für den Ring-Schluss. ....	24
Abbildung 22: Beziehung zwischen der Konzentration des ditopischen Monomers in einer verdünnten Lösung ( $C_i$ ) und der Gleichgewichtskonzentration der Ketten ( $M_i$ ) bzw. Ringe ( $C_i$ ) bei einer supramolekularen Ring-Ketten-Polymerisation mit $C_t(M)$ als kritische Konzentration, bei der sich erste Oligomere bzw. Polymerketten bilden. ...	24
Abbildung 23: Schematische Darstellung eines supramolekularen Gels vom Monomer über das Oligomer zum supramolekularen Polymer bis hin zum supramolekularen Gel. ....	25
Abbildung 24: Einteilung von Gelen nach ihrem Ursprung bzw. ihrem Medium. ....	26
Abbildung 25: Schematische Darstellung der drei Aggregationsmöglichkeiten nach Abkühlen einer heißen, übersättigten Lösung. ....	27
Abbildung 26: Lichtgesteuerte Isomerisierung gebräuchlicher spektroskopisch aktiver Moleküle; pH-Wert abhängige Schaltung eines potentiellen Gelator-Moleküls. ....	28
Abbildung 27: Schematische Darstellung der Bildung eines supramolekularen Gels durch Kombination von Lanthanoiden und Übergangsmetallen. ....	29
Abbildung 28: Das von <i>Schmuck et al.</i> entwickelte, orthogonal schaltbare Molekül. ....	30
Abbildung 29: Übersicht der eingesetzten Metall-Ligand Bindungsstellen. ....	31
Abbildung 30: pH-Wert abhängige Schaltung zwischen verschiedenen Zustandsformen des selbstkomplementären Zwitterions A. ....	31
Abbildung 31: Schematische Darstellung einer Metallkomplexierung und Dekomplexierung mittels Chelatliganden. ....	32
Abbildung 32: Schematische Darstellung der verschiedenen Schaltungsmöglichkeiten der heteroditopischen Monomere. ....	33
Abbildung 33: Zu synthetisierendes Monomer 1 (Catechol-Ester) und Monomer 2 (Catechol-Amid). ....	34
Abbildung 34: Zu Synthetisierendes Monomer 3 und dessen Regioisomer 4. ....	35
Abbildung 35: Zu synthetisierendes Bipyridin-Derivat 5 und entsprechendes zweiarmiges Monomer 6. ....	35
Abbildung 36: Syntheschema des Pyrrol-Carbonsäure Derivats 18. ....	36
Abbildung 37: Synthese der verschiedenen Linker zur Verknüpfung des Pyrrol-Carbonsäure-Derivats mit der Metallbindungsstelle. ....	38
Abbildung 38: 3-(Boc-amino)-1-propanol Linker 25. ....	38

Abbildung 39: Darstellung des Catechol-Carbonsäure-Derivats 27 über eine chloraktivierte Carbonsäure.....	39
Abbildung 40: Boc-Entschützung von 27.....	39
Abbildung 41: Amid-Kupplung des Pyrrol-Carbonsäure-Derivats 18 mit Hydrochlorid 28. ....	40
Abbildung 42: Synthese der zwitterionischen Vorstufe 1.....	40
Abbildung 43: Amid-Kupplung des Boc geschützten Diamins 22 mit der Catechol-Carbonsäure 18.....	41
Abbildung 44: Boc-Entschützung des Produktes 30.....	41
Abbildung 45: Amid-Kupplung des Catecholhydrochlorids 31 mit dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivats 18.....	41
Abbildung 46: Synthese der Zwitterionischen Vorstufe 2. ....	42
Abbildung 47: Oktaedrische Koordination eines Zentralatoms (Metallion, blau), koordiniert von drei Liganden die alle sechs Koordinationsstellen besetzen (rot).....	43
Abbildung 48: Zweizählige zwitterionische Vorstufen 1 und 2.....	44
Abbildung 49: NMR Titration des Zwitterionischen Liganden 2 (10 mM) mit Ga(acac) <sub>3</sub> bis zur Vollständigen Komplexierung.....	46
Abbildung 50: Schematische Darstellung einer <i>syn</i> und <i>anti</i> Konformation eines 3:1-Komplexes.....	47
Abbildung 51: NMR-Titration des zwitterionischen Liganden 2 (10 mM) mit TiO(acac) <sub>2</sub> bis zur vollständigen Komplexierung. ....	47
Abbildung 52: Schematischer Verlauf einer Viskositäts Titration.....	48
Abbildung 53: Viskositäts Titration des Liganden 2 mit Ga(acac) <sub>3</sub> bei 10 mM (links) und 1.5 mM (rechts). ....	49
Abbildung 54: MS-Spektrum der entstehenden 3:1-Komplexe mit Kalium und Natriumionen zum Ladungsausgleich.....	50
Abbildung 55: (links) AFM-Aufnahmen des Ga <sup>3+</sup> supramolekularen Polymers in der Konzentration 0.1 mM, (rechts) AFM-Aufnahmen des Ga <sup>3+</sup> supramolekularen Polymers in der Konzentration 0.01 mM.....	53
Abbildung 56: Vergleich der beiden Ga <sup>3+</sup> supramolekularen Polymere bei 0.1 und 0.025 mM mit den entsprechenden Höhenprofilen, (inset) Verästelung der dicken Polymerstränge zu einzelnen dünnen Strängen.....	54
Abbildung 57: Vergleich der entstehenden supramolekularen Polymere nach unterschiedlichen Trocknungszeiten, (links) nach einem Tag trocknen, (rechts) nach zweitägiger Trocknung.....	56
Abbildung 58: (links) AFM-Aufnahmen des Fe <sup>3+</sup> supramolekularen Polymers bei 0.25 mM und die entsprechenden Höhenprofile, (rechts oben) bearbeitete Vergrößerung, (rechts unten) AFM-Aufnahme des Ga <sup>3+</sup> supramolekularen Polymers bei 0.1 mM. .	57
Abbildung 59: Gegenüberstellung beider supramolekularer Polymere Fe <sup>3+</sup> (0.25 mM) und Ga <sup>3+</sup> (0.1 mM, 0.025mM), schematische Darstellung der unterschiedlichen Wechselwirkungspräferenzen des Ga <sup>3+</sup> supramolekularen Polymers und des Fe <sup>3+</sup> supramolekularen Polymers. ....	58
Abbildung 60: (links) Titan(IV) supramolekulares Polymer bei 0.25 mM, (rechts) Ga <sup>3+</sup> supramolekulares Polymer bei 0.025 mM und das Fe <sup>3+</sup> supramolekulares Polymer bei 0.5 mM.....	59

Abbildung 61: Vergleich beider Zwitterionen 1 und 2. ....	60
Abbildung 62: AFM-Aufnahmen des Liganden 1 in Kombination mit den Metallen ( $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ) bei 0.5 mM, tabellarische Übersicht zur Partikelverteilung .....	60
Abbildung 63: TEM-Aufnahme des Gallium(III) supramolekularen Polymers bei 0.25 mM, (rechts oben) Vergrößerung eines Strangbündels (0.25 mM) , (rechts unten) AFM des Gallium(III) supramolekularen Polymers bei 0.1 mM.....	63
Abbildung 64: TEM Aufnahmen des $\text{Fe}^{3+}$ supramolekularen Polymers mit entsprechend gemessener Breiten, (inset) AFM Aufnahme mit gleicher Vergrößerung bei 0.25 mM.....	64
Abbildung 65: TEM Aufnahmen des $\text{Ti}^{4+}$ supramolekularen Polymers mit entsprechend gemessener Breiten, (inset) AFM Aufnahme in gleicher Vergrößerung bei 0.1 mM.....	65
Abbildung 66: Vergleich beider $\text{Ga}^{3+}$ supramolekularen Polymere (links) mit dem Liganden 1, (rechts) mit dem Liganden 2. ....	66
Abbildung 67: TEM-Aufnahme der Kombination $\text{Fe}^{3+}$ / Liganden 1 bei 0.5 mM. ....	67
Abbildung 68: TEM-Aufnahme Kombination $\text{Ti}^{4+}$ / Liganden 1 bei 0.5 mM.....	68
Abbildung 69: (Links) FESEM Aufnahmen des 1 mM $\text{Ga}^{3+}$ supramolekularen Polymers, (rechts) $\text{Ga}^{3+}$ supramolekulares Polymers bei 0.01 mM, (inset) TEM Aufnahme bei 0.25 mM.....	70
Abbildung 70: Übersicht zu den verschiedenen bildgebenden Verfahren (AFM, TEM, FESEM). ....	71
Abbildung 71: Gelierte Metallion/Base Kombinationen, Links $\text{Ga}^{3+}/\text{K}_2\text{CO}_3$ , Mitte $\text{Fe}^{3+}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Rechts $\text{Ti}^{4+}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ . ....	73
Abbildung 72: Schematische Darstellung des Sol-Gel Übergangs induziert durch die Relaxation des Sols bzw. die Anregung des Gels (schütteln).....	74
Abbildung 73: (oben) Schematischer Ablauf der Gelierung vom Einzel Strang bis zum fertigen Gel, (unten) Schematische Darstellung der für die Bündelung verantwortlicher Wasserstoffbrückenbindungen in Gegenüberstellung zum Vergleichsmolekül 1. ....	75
Abbildung 74: Graphische Darstellung der komplexen Viskosität ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) gegen die Frequenz ( $\text{rad/s}$ ), (blau) gemessener Kurvenverlauf bei konstanter Deformation (54 mM, 0.1 strain %), (rot) ideal scherverdünnendes Verhalten, (grün) ideal scherverdickendes Verhalten. ....	76
Abbildung 75: Darstellung des Speichermoduls ( $G'$ ) und des Verlustmoduls ( $G''$ ) gegen die Frequenz [ $\text{rad/s}$ ] bei 54 mM ( $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulare Polymer).....	77
Abbildung 76: Graphische Darstellung des Speichermoduls ( $G'$ ) und des Verlustmoduls ( $G''$ ) gegen die Deformation (strain %) bei 54 mM ( $\text{Ga}^{3+}$ -supramolekulare Polymer).....	79
Abbildung 77: Schaltung eines 50 mM $\text{Ga}^{3+}$ -Gels mit Säure und Base, schematische Darstellung der pH-Schaltung des supramolekularen Gels (50 mM).....	80
Abbildung 78: Auftragung der Speichermodule des Chlorid-freien Gels (blau) und des Gels mit Spuren von Chlorid.....	81
Abbildung 79: $^1\text{H}$ -NMR Vergleich der Zwitterionen 2 aus dem TFA-Salz und dem HCl-Salz, (links) Zuordnung der $^1\text{H}$ -NMR-Signale. ....	82



Abbildung 80: Gegenüberstellung beider Lösungen gleicher Konzentration (0.1 mM) unter dem Einfluss von Chloridionen, (links) Ga <sup>3+</sup> -supramolekulare Polymer unter Einfluss von Chloridionen. (rechts) Ga <sup>3+</sup> -supramolekulares Polymer ohne Chloridionen, (inset) Vergrößerung der verschiedenen Strukturen (A, B, C).....	83
Abbildung 81: Schematische Darstellung der verschiedenen Assemblierungsmöglichkeiten des Ga <sup>3+</sup> -supramolekularen Polymers.....	84
Abbildung 82: Literaturbekannte Beispiele der Wechselwirkung von Halogenide mit Gallium(III) bzw. die Verhinderung einer 3:1-Komplexbildung. ....	84
Abbildung 83: Vergleich des unkomplexierten Liganden 2 und des Ga <sup>3+</sup> 2:1-Komplex.....	85
Abbildung 84: Schematische Anordnung eines <i>syn</i> - und <i>anti</i> - Komplexes und Verdeutlichung der veränderten chemischen Umgebung (koordinierende Chlorid-Liganden wurden nicht dargestellt) .....	86
Abbildung 85: Temperaturabhängige NMR-Spektren des Ga <sup>3+</sup> 2:1-Komplexes von 25 bis 125 °C und 25 °C als Kontrolle. ....	87
Abbildung 86: (blau) Ga <sup>3+</sup> -supramolekulares Polymer aus dem Zwitterion 2 (TFA Salz), (rot) Ga <sup>3+</sup> -supramolekulares Polymer aus dem (Cl-Salz), (grün) Ga <sup>3+</sup> -supramolekulares Polymer aus dem (Cl-Salz) nach Zugabe von AgNO <sub>3</sub> . ....	87
Abbildung 87: Schaltung des Ga <sup>3+</sup> (3:1) supramolekularen Gels mittels KCl und die Rückschaltung mit AgNO <sub>3</sub> bei 50 mM. ....	88
Abbildung 88: Amid-Kupplung des Boc-geschützten Diamins 20 mit dem Chinolin zu Regioisomer 34. ....	89
Abbildung 89: Boc-Entschützung von 34. ....	89
Abbildung 90: Amid-Kupplung des Chinolinhydrochlorids 35 mit dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivat 18. ....	89
Abbildung 91: Synthese der zwitterionischen Vorstufe 4. ....	90
Abbildung 92: Amid-Kupplung des Boc-geschützten Diamins 20 mit dem Chinolin zu 38. ....	90
Abbildung 93: Boc-Entschützung von 38. ....	91
Abbildung 94: Amid-Kupplung des Chinolinhydrochlorids 39 mit dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivat 18. ....	91
Abbildung 95: Synthese der zwitterionischen Vorstufe 3. ....	91
Abbildung 96: Stellvertretender Vergleich der beiden geschützten Vorstufen 34 und 38. ....	92
Abbildung 97: AFM Aufnahmen beider zwitterionischen Regioisomere 3 und 4 bei 5 mM in DMSO. ....	93
Abbildung 98: blau: Literatur bekanntes 8-Hydroxy-Chinolinpolymer, <sup>[133, 134]</sup> grün: Struktur des Zwitterion 3 in seiner dimeren Form, rot: Mögliches 8-Hydroxy-Chinolin Polymer mit 2 Wasserstoffbrückenbindungen. ....	94
Abbildung 99: Schematische Darstellung des zwitterionischen Netzwerks. ....	95
Abbildung 100: Schematische Darstellung der Einführung eines Stoppers 41 in das zwitterionische Polymernetzwerk und die direkte Auswirkung auf das Gelierungsverhalten eines 100 mM Gels. ....	96
Abbildung 101: Reversible Schaltung des zwitterionischen Gels (100 mM) durch Temperaturänderung bzw. schütteln. ....	96

Abbildung 102: Übersicht zu den Yb <sup>3+</sup> -Komplexen des Liganden 42. ....	98
Abbildung 103: Übersicht der Yb <sup>3+</sup> -Komplexe des Liganden 3. ....	99
Abbildung 104: Supramolekulares Yb <sup>3+</sup> -Polymer im Vergleich zum zwitterionischen Polymer des Liganden 3 mit entsprechenden Höhenprofilen, (inset) AFM-Aufnahme des Liganden 4 mit Yb <sup>3+</sup> . ....	100
Abbildung 105: (links) Yb <sup>3+</sup> -supramolekulares Polymer bei 3 mM, (rechts) mit 1 eq TFA geschaltetes zwitterionisches supramolekulares Polymer. ....	101
Abbildung 106: Sol/Gel Übergang induziert durch Temperaturänderung bzw. pH-Wert Änderung. ....	102
Abbildung 107: Schaltung zwischen den Gelen durch Entfernen des Yb <sup>3+</sup> mit EDTA. ....	103
Abbildung 108: (links) Schematischer Ablauf der NIR Emission von Yb <sup>3+</sup> , (1) Anregung; (2) Energietransfer auf das Metallzentrum; (3) NIR Emission durch Yb <sup>3+</sup> , (rechts) Vereinfachtes Jablonski - Diagramm, indirekte Anregung der Lanthanoiden(III) -4f-4f-Emission. ....	104
Abbildung 109: Extinktions und Emissionsspektrum des Ytterbium(III)/N-Butyl-8-hydroxychinolin Komplexes bei 1.34 mM in DMSO. ....	105
Abbildung 110: Emissionsspektren des isolierten Komplexes (Feststoff), des gelösten Komplexes (1.34 mM, DMSO) und des Gels (90 mM, DMSO). ....	106
Abbildung 111: Auftragung relative Viskosität gegen den Massenanteil der supramolekularen Polymere, (rot) zwitterionisches supramolekulares Polymer, (blau), Yb <sup>3+</sup> -supramolekulares Polymer. ....	107
Abbildung 112: Amid-Kupplung des Boc-geschützten Diamin mit dem Regioisomer des Chinolins 37. ....	108
Abbildung 113: Boc-Entschützung von 43. ....	109
Abbildung 114: Amid-Kupplung des Chinolinhydrochlorids 44 mit dem Pyrrol-Carbonsäure Derivat 18. ....	109
Abbildung 115: Synthese der zwitterionischen Vorstufe 46. ....	109
Abbildung 116: King-Reaktion von Acethylpyridin 47 zum Produkt 48. <sup>[138]</sup> ....	110
Abbildung 117: Synthese des Bipyridins aus 48 und 49. <sup>[142]</sup> ....	111
Abbildung 118: Oxidation des Bipyridin-Derivats 50 mit SeO <sub>2</sub> zum entsprechenden Aldehyd 53. <sup>[141]</sup> ....	111
Abbildung 119: Synthese eines Oxims 54 aus dem Aldehyd 53 mit Hydroxylaminhydrochlorid. <sup>[143]</sup> ....	111
Abbildung 120: Synthese des Amins 55 als Zwischenstufe. <sup>[143]</sup> ....	112
Abbildung 121: Amid-Kupplung des nicht aufgearbeiteten Amins 55 und dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivats 18. ....	112
Abbildung 122: Synthese des Zwitterions 5. ....	113
Abbildung 123: Palladium katalysierte Bipyridin Synthese. <sup>[144]</sup> ....	113
Abbildung 124: Reduktion von aromatischen Nitrilen. <sup>[142]</sup> ....	114
Abbildung 125: Amid-Kupplung des Diamin 59 mit dem Pyrrol-Carbonsäure-Derivat 18. ....	114
Abbildung 126: Schematische Darstellungen neuer, orthogonal schaltbarer Monomere. ....	115

Abbildung 127: Monomer 2 <sup>+</sup> und dessen Aggregationszustände, A) protonierte Form 2 <sup>+</sup> , B) dimerisiertes Zwitterion 2*2, C) supramolekulares Polymer auf Basis des 3:1-Komplexes mit M <sup>n+</sup> (Fe <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> ).	116
Abbildung 128: Vergleichszwitterion 1 und Zwitterion 2.	117
Abbildung 129: Monomer 3 <sup>+</sup> und dessen Aggregationszustände, A) protonierte Form 3 <sup>+</sup> , B) dimerisiertes Zwitterion 3*3, C) supramolekulares Polymer auf Basis des 3:1-Komplexes mit Yb <sup>3+</sup> .	118
Abbildung 130: Vergleichszwitterion 4 und Zwitterion 3.	119
Abbildung 131: Monomer 5 <sup>+</sup> und dessen Aggregationszustände, A) protonierte Form 5 <sup>+</sup> , B) dimerisiertes Zwitterion 5*5, C) angestrebtes supramolekulares Polymer auf Basis des 3:1-Komplexes mit Fe <sup>2+</sup> .	121
Abbildung 132: Monomer 6 und dessen potentielle Aggregationszustände, A) geschützte Form 6, B) zwitterionische Form als potentiell lineares supramolekulares Polymer C) potentiell supramolekulares Polymer auf Basis eines 3:1-Komplexes mit M <sup>n+</sup> .	122
Figure 127: Monomer 2 <sup>+</sup> and its aggregation states, A) protonated form 2 <sup>+</sup> , B) dimerized zwitterion 2*2, C) supramolecular polymer based on the 3: 1 complex with M <sup>n+</sup> (Fe <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> ).	124
Abbildung 134: HPLC-Reinheitsanalyse der Verbindung 29 (Vorstufe zu 1), Lösemittelgradient 30% - 100% Methanol, Laufzeit 25 min bei einem Fluss von 0.43 mL/min, Rf = 13.21 min, Reinheit: 254 nm = 94.4 %	173
Abbildung 135: HPLC-Reinheitsanalyse der Verbindung 32 (Vorstufe zu 2), Lösemittelgradient 30% - 100% Methanol, Laufzeit 25 min bei einem Fluss von 0.43 mL/min, Rf = 11.58 min, Reinheit: 254 nm = 93.0 %	173
Abbildung 136: HPLC-Reinheitsanalyse der Verbindung 40 (Vorstufe zu 3), Lösemittelgradient 30% - 100% Methanol, Laufzeit 25 min bei einem Fluss von 0.43 mL/min, Rf = 15.17 min, Reinheit: 254 nm = 94.4 %	174
Abbildung 137: HPLC-Reinheitsanalyse der Verbindung 56 (Vorstufe zu 5), Lösemittelgradient 30% - 100% Methanol, Laufzeit 25 min bei einem Fluss von 0.43 mL/min, Rf = 15.17 min, Reinheit: 254 nm = 95.2 %	174
Abbildung 138: DSC-Messung des Ga <sup>3+</sup> supramolekulares Polymer Heizrate 10 °C/min.	175

---

## 9.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bindungskonstanten für Zink(II)-Komplexe mit aromatischen N-Donor-Liganden mit steigendem Chelatisierungsvermögen. <sup>[34 a-f]</sup> .....	14
Tabelle 2: Übersicht zu den gemessenen ESI-MS Signalen der Metallionen Ga <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , B <sup>3+</sup> und 32-2H (C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub> ) und 29-2H (C <sub>30</sub> H <sub>39</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) aus methanolischer Lösung.....	51
Tabelle 3: Zusammenfassung der Höhendifferenzen der einzelnen Bereiche (Schwammpolymer, Netzpolymer, Oberfläche) am 1. bzw. 2. Trocknungstag bei einer Konzentration von 0.5 mM.....	56
Tabelle 4: Zusammenfassung der Gelierungsversuche in verschiedenen Metallion Base Kombinationen, Konzentrationen wo alles in Lösung gegangen ist, Minimum Konzentration für die Gelierung.....	72
Tabelle 5: Übersicht des Ytterbium(III)-Gels und des zwitterionischen Gels.....	107
Tabelle 6: Verwendete NMR-Lösemittel und Ihre <sup>1</sup> H bzw. <sup>13</sup> C Kalibrier-Verschiebung .....	132
Tabelle 7: Übersicht der Abkürzungen der entsprechenden Resonanzsignale.....	132
Tabelle 8: Bandenintensitäten und Ihre jeweilige Abkürzung.....	133
Tabelle 9: Daten zur Viskositäts Titrationsmessungen 10 mM Ligand 1 bei Zugabe von Ga <sup>3+</sup> Äquivalenten in DMF, Messwinkel 70 ° bei 20 °C, Firma AntonPaar Lovis 2000 M, kurze Laufstrecke.....	176
Tabelle 10': Daten zur Viskositäts Titrationsmessungen 1.5 mM Ligand 1 bei Zugabe von Ga <sup>3+</sup> Äquivalenten in DMF, Messwinkel 34° bei 25 °C, Firma AntonPaar Lovis 2000 M, kurze Laufstrecke.....	176
Tabelle 11: Daten zum Vergleich der relativen Viskositäten des zwitterionischen Polymers (Ligand 3) und dem Yb <sup>3+</sup> /Ligand 3 Polymer, Firma AntonPaar Lovis 2000 M, kurze Laufstrecke.....	177
Tabelle 12: Tabelle zur Berechnung der Massenanteile an Komplex im Gel und die Komplexierten Teilchen an Lösungsmittel Pro Komplexeilchen.....	177
Tabelle 13: Rheologie Messdaten zum frequency sweep bei 0.1 % strain von 0.1 bis 100 Hz (Chlorid Ionen frei).....	178

Tabelle 14: Rheologie Messdaten zum frequency sweep bei 0.1 % strain von 0.bis 100 Hz (mit Spuren Chlorid Ionen).....179

Tabelle 15: Rheologie Messdaten zum strain sweep bei 5 Hz (31.1 rad/s) von 0.1 % strain bis 100 % strain.....181

## 9.5 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
abs	absolut
acac	Acetylaceton
AcOH	Essigsäure
AFM	atomic force microscope
aq	wässrig
Ar	Argon
ATR	attenuated total reflection
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
CD	Cyclodextrine
CI	chemischer Ionisation
d	Duplett
DC	<i>Dünnschichtchromatographie</i>
DCM	Dichlormethan
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOTA	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure
DP	Degree of Polymerisation
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EI	Elektronenstoßionisation
EM	effektive Molarität
eq	Äquivalente
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
<i>FT-IR</i>	Fourier-Transform-Infrarotspektromete
G´	Speichermodul
G´´	Verlustmoduls
h	Stunden
HATU	O--N,N,N',N'-tetramethyluronium-hexafluorphosphat
HCL	Salzsäure

HCTU	2-(6-Chlor-1 <i>H</i> -benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethylaminium-hexafluorophosphat
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
KPG	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
KZ	Koordinationszahl
LVE-Bereich	linear-viskoelastischen Bereich
M	mol/L
m	Multiplett
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
mM	Millimolar
MN	<i>Macherey-Nagel</i>
M <sup>-n</sup>	L <sup>n</sup> /mol <sup>n</sup>
MOF	Metal Organic Framework
MPLC	Mitteldruckflüssigkeitschromatographie
MS	Massenspektrometrie
MSP	Metallo supramolecular polymer
NaOAc	Natriumacetat
NIR	Nahinfrarot
NMM	<i>N</i> -Methylmorpholin
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
ppm	parts per million
PyBOP	Benzotriazol-1-yl-oxytripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat
q	Quartett
qui	Quintett
rad	Radiant
reflux	Rückfluß
REM/SEM	Rasterelektronenmikroskopie
RP18	"reversed phase", 18 C-Atome in der Seitenkette
rps	Rotationen pro Sekunde
s	Singulett
Smp	Schmelzpunkt
t	Triplett
tanδ	Verlustfaktor
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
ω%	Massenanteil

---

## 9.6 Publikationsliste

### 9.6.1 Konferenzen

10th ISMSC-2015 Strasbourg, Frankreich „*Multiresponsive Supramolecular Gel Based on Zwitterionic and Metal-Ligand Binding Sites*”

### 9.6.2 Veröffentlichungen

#### Erst Autor Veröffentlichungen (in Bearbeitung)

C. Winkler, A. Kesen, M. Albrecht, C. Schmuck, *Formation of stimuli-responsive supramolecular gels based on ion-pairing and 8-hydroxyquinoline metal-ligand binding: Surprising differences in the self-aggregation of two regioisomeric ligands* (Arbeitstitel)

C. Winkler, M. Albrecht, C. Schmuck, *Multiresponsible Supramolecular Gel Based on Zwitterionic and Metal-Ligand Binding Sites in DMF* (Arbeitstitel)

#### Co-Autor Veröffentlichungen (in Bearbeitung)

E. Zellermann, C. Winkler, C. Schmuck, *Gelator Studdies on Guanidiniocarbonyl Pyrrole Carboxylate Based Amphiphiles in DMSO* (Arbeitstitel)

---

## 9.7 Lebenslauf